This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Stanford University Libraries
3 6105 000 647 821

.5

13

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXXVIII

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ACHTZEHNTER BAND.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTACHTUNDDREISSIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTUNDVIERZEHNTER.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

111583

LIBRARY OF THE MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Inhalt

des Bandes CXXXVIII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Bestimmung der absoluten horizontalen Intensität des Erdmagnetismus durch Strommessung; von F. Kohlrausch 1

II. Versuche zur Theorie der Leydener Flasche; von K. W. Knochenhauer 11

III. Wärme-Ausdehnungen verschiedener einfacher, metallischer und nicht-metallischer Körper, so wie einiger Kohlenwasserstoff-Verbindungen; von H. Fizeau 26

IV. Ueber ein neues Spectroskop nebst Beiträgen zur Spectralanalyse der Gestirne; von F. Zöllner 32

V. Ueber die Wärme der Sterne; von W. Huggins 45

VI. Neue Beobachtungen über das Hydrogenium; von Th. Graham 49

VII. Ueber das Jargonium, eine mit dem Zirkonium vorkommende, neue elementare Substanz; von H. C. Sorby 58

VIII. Thermochemische Untersuchungen; von J. Thomsen . . . 65

I. Ueber die Berthollet'sche Affinitätstheorie.

IX. Ueber die Verbindungen des Alkohols mit Wasser; von D. Mendelejeff 103

X. Ueber die Capillaritäts-Constanten geschmolzener chemischer Verbindungen; von G. Quincke 141

XI. Ueber die specifische Wärme der Luft bei constantem Volumen; von Witte 155

II. Bemerkungen über die chemische Constitution der plagioklastischen Feldspathe; von G. Tschermak 162

Seite

XIII. Nochmals der Labrador aus dem Närödal; von G. v. Rath . 171

XIV. Die erdmagnetischen Elemente für Göttingen 1867 Juli 9 nebst Säcularvariationen; von F. Kohlrausch 173

XV. Ueber die Reflexion der Wärme an der Oberfläche von Flufsspath und andern Körpern; von G. Magnus 174

(*Geschlossen am* 28. *August* 1869.)

Zweites Stück.

I. Ueber die regelmäfsigen Verwachsungen der verschiedenen Glimmerarten unter einander, so wie mit Pennin und Eisenglanz; von G. Rose 177

II. Thermochemische Untersuchungen; von J. Thomsen (Fortsetzung) 201

II. Ueber die Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan.

III. Versuche zur Theorie der Leydner Flasche; von K. W. Knochenhauer (Schlufs) 214

IV. Ueber die Verbindung des Alkohols mit Wasser; von D. Mendelejeff 230

V. Ueber die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte und eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternirende Ströme; von F. Kohlrausch und W. A. Nippoldt 280

VI. Ueber neue Schwefelsalze; von R. Schneider (Zweite Abhandlung) 299

VII. Ueber die oberflächliche Spannung der Flüssigkeiten; von G. Van der Mensbrugghe 323

VIII. Nachtrag zu dem Aufsatz: Ueber die Reduction seiner Gewichtssätze; von K. L. Bauer 327

IX. Ueber die specifischen Gewichte basaltischer Laven; von F. Mohr 330

X. Ueber Emission und Absorption der bei niederen Temperaturen [redacted] 333

Seite

XI. Notiz zu dem Aufsatz: Eine Bestimmung der specifischen Wärme der Luft usw. von Kohlrausch; von A. Kurz 335

(*Geschlossen am* 14. *October* 1869.)

Drittes Stück.

I. Untersuchung über den Glimmer und verwandte Minerale; von M. Bauer 337

II. Ueber die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte und eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternirende Ströme; von F. Kohlrausch und W. A. Nippoldt 370

III. Studien über die Sauerstoffverbindungen der Halogene; von H. Kämmerer 390

IV. Ueber eine vergleichbare Spectralscale; von A. Weinhold . 417

V. Versuche über Siedverzüge; von G. Krebs (Dritter Aufsatz) . 439

VI. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath (Achte Fortsetzung) 449

35. Die Zwillingsbildungen des Anorthits vom Vesuv S. 449. — 36. Oligoklas vom Vesuv, ein Beitrag zur Kenntniss trikliner Feldspäthe S. 464. — 37. Wollastonit vom Vesuv, S. 484. — 38. Krystallisirter Lasurstein vom Vesuv S. 491. — 39. Orthit vom Vesuv S. 492.

VII. Blitze ohne Donner; von Th. Hoh 496

(*Geschlossen am* 30. *October* 1869.)

Viertes Stück.

I. Thermochemische Untersuchungen; von J. Thomsen 497

III. Ueber die Säuren des Schwefels und Selens.

II. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath (Achte Fortsetzung; Schluss) 515

40. Humitkrystalle des zweiten Typus vom Vesuv, S. 515. — 41. Ein neues Mineral vom Laach, Amblystegit, S. 529. — 42. Vielfache Zwillinge des Feldspaths, S. 537. — Ueber den Meteoriten von Girgenti, S. 541.

Seite

III. Nachtrag zu dem Aufsatz: Ueber die Krystallformen von Salzen einiger vom Phenol sich ableitenden Sulfosäuren; von Demselben 550

IV. Versuche über Zerstreuungsbilder; von W. v. Bezold . . . 554

V. Ueber die Schwingungen einer Luftplatte, welche denen einer festen Scheibe entsprechen; von E. H. Vierth 560

VI. Ueber die Aetzfiguren und den Asterismus am Doppelspathe; von H. Baumhauer 563

VII. Entgegnung auf die kritische Bemerkung des Hrn. L. Boltzmann; von R. Most 566

VIII. Experimental-Untersuchung über den Einfluſs der Wärme auf die elektromotorische Kraft; von L. Bleekrode. 571

IX. Ueber neue Schwefelsalze; von R. Schneider (Dritte Abhandlung) 604

X. Untersuchung über Glimmercombinationen; von E. Reusch. . 628

Zusätze. 637

XI. Ueber gleichzeitige gesonderte Wahrnehmung des Grundtons und eines Obertons; von C. B. Greifs. 638

XII. Erwiderung an Hrn. Dr. Mohr; von A. v. Lasaulx . . . 641

XIII. Ueber die Wanderung des negativen Inductionslichtes im luftverdünnten Raum; von J. C. Poggendorff 642

(*Geschlossen am* 11. *December* 1869.)

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. — Kohlrausch, Fig. 1, S. 4, Fig. 2 u. 3, S. 5; Fig. 4, S. 6; Fig. 5, S. 7. — Huggins, Fig. 6, S. 46. — Thomsen, Fig. 7, S. 68. — Bauer, Fig. 8 (im Texte fälschlich als Fig. 1, Taf. II bezeichnet) S. 348; Fig. 9, S. 350; Fig. 10, S. 364. — Witte, Fig. 11, S. 155; Fig. 12, S. 156.

Taf. II. — G. Rose, Siehe S. 200.

Taf. III. — Weinhold, Fig. 1, S. 419; Fig. 2, S. 423; Fig. 3 u. 4, S. 425; Fig. 5, S. 427; Fig. 6, S. 438. — Krebs, Fig. 7, S. 444; Fig. 8, S. 443; Fig. 9, S. 445.

Taf. IV. — G. v. Rath, Siehe S. 545.

Taf. V. — Vierth, Fig. 1, S. 560; Fig. 2 u. 3, S. 561; Fig. 4 bis 11, S. 562. — Baumhauer, Fig. 12 u. 13, S. 563; Fig. 14 u. 15, S. 564; Fig. 16, S. 565. — W. v. Bezold, Fig. 17, S. 555; Fig. 18, 19 u. 19ª, S. 556; Fig. 20, S. 557; Fig. 21 u. 22, S. 556. — Most, Fig. 23, S. 568; Fig. 24, S. 568.

Taf. VI. — Bleekrode, Fig. 1, S. 571; Fig. 2, S. 574; Fig. 3, S. 593; Fig. 4, S. 578.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Hessel, Bd. 137.

S. 537 Z. 14 v. u. lies: Würfel statt: Winkel
S. 537 Z. 12 v. u. lies: vollständigen statt: vollständig
S. 538 Z. 16 v. o. lies: in einerlei geraden statt: in einer liegenden.
S. 539 Z. 28 und 29 v. o. lies: Durchmesser A der statt: Durchmesser der
S. 545 Z. 10 v. u. lies: sonstigen statt: sonst
S. 545 Z. 8 v. u. lies: 6flächigen statt: 6flächige
S. 545 Z. 4 v. u. lies: Wären statt: Waren
S. 546 Z. 2 v. o. lies: zweifach 3gliedrig statt: zweifach
S. 546 Z. 4 im §. 13 lies: Diese ist statt: Die ist
S. 547 Z. 3 (im Absatz 3) lies: aber einander statt: aber in einander

Zum Aufsatz von A. Weinhold, Bd. 138.

S. 418 Z. 12 v. u. lies: $\frac{s_2}{s_1}$ statt: $\frac{s_2}{s_2}$
S. 420 Z. 14 v. u. lies: gewählten statt: gewölbten
S. 424 Z. 5 v. o. nach der Parenthese einzuschalten: »x und y seyen die Coordinaten des Punktes p für ea als X-Axe und e als Nullpunkt«
S. 427 Z. 16 v. o. lies: F'' statt: H''
S. 435 für Linie 1577,2 in Col. III lies: 59,9 statt: 49,9
S. 438 Z. 15 v. u. nach Gruppen einzuschalten »der Kirchhoff'schen Zeichnung«
S. 438 Z. 14 v. u. lies: Werke statt: Werthe

In Fig. 6, Taf. III ist die Linie 14,8 bei 15,8 gezeichnet, Streifen $\begin{cases}126{,}8\\127{,}1\end{cases}$ als zwei getrennte Linien gezeichnet, Linie 42,3 und 201,3 weggelassen.

1869. ANNALEN No. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXVIII.

I. *Bestimmung der absoluten horizontalen Intensität des Erdmagnetismus durch Strommessung; von F. Kohlrausch.*

(Der Ges. d. Wiss. zu Göttingen im Auszuge mitgetheilt am 6. Febr. 1869.)

Die Gaufs'sche Methode der Intensitätsmessung, welche mit der Declinationsbestimmung ein Ganzes bildet, zeichnet sich durch eine klassische Einfachheit der instrumentellen Hülfsmittel aus, erfordert aber zur Erreichung grofser Genauigkeit die höchste Sorgfalt eines geübten Beobachters. In den Göttinger Nachrichten vom 6. Mai 1868 habe ich eine Bestimmung der drei erdmagnetischen Elemente mit einer im Göttinger Observatorium aufgestellten neuen Einrichtung von Weber mitgetheilt, welche, indem sie in den Zusammenhang zwischen Declinations- und Intensitäts-Messung die Bestimmung der Inclination mit dem Erdinductor hereinzieht, zugleich durch Vervollkommnung des Mechanismus die Arbeit bei erhöhter Genauigkeit wesentlich erleichtert. Diese Einrichtung soll an einem anderen Orte ausführlich beschrieben werden.

Indessen ist jede Methode der Intensitätsmessung, die sich auf rein magnetische Hülfsmittel beschränkt, principiell mit einem Umstande behaftet, welcher Weitläufigkeiten mit sich führt; das ist die unvermeidliche Ausführung der beiden nothwendigen Beobachtungen (der Schwingungen und der Ablenkungen) *zu verschiedenen Zeiten*. Da nun Schwingungsdauer und Ablenkungswinkel von der horizontalen Intensität des Erdmagnetismus abhängen, so müssen die Variationen der letzteren aufgezeichnet werden, so lange die absolute Bestimmung dauert. Zugleich dürfen die Variations-

instrumente nicht in demselben Gebäude aufgestellt seyn, in welchem die absolute Messung vorgenommen wird. Endlich sind die durch Temperaturänderung eintretenden Variationen des Nadelmagnetismus zu berücksichtigen.

In einem Observatorium, in welchem fortlaufende erdmagnetische Beobachtungen angestellt werden, machen sich diese Schwierigkeiten indessen bei weitem weniger fühlbar, als wenn es sich um die Ermittelung der Intensität zu rein physikalischen Zwecken, etwa zu absoluten galvanischen Messungen handelt.

In ähnlicher Weise nun, wie die bereits früher von Weber eingeführte Bestimmung der Inclination auf galvanischem Wege diesen Theil der erdmagnetischen Messungen erleichtert hat, so gewährt die galvanische Bestimmung auch für die Intensität eine grofse Vereinfachung, indem nun alle Beobachtungen, auf welche der Erdmagnetismus Einflufs ausübt, gleichzeitig ausgeführt werden. Es soll hier eine Methode beschrieben werden, welche die absolute Messung der magnetischen Intensität und eines galvanischen Stromes gleichzeitig ausführt und sich durch Einfachheit und Bequemlichkeit auszeichnet. Schon vor mehreren Jahren hat Weber diese Methode probeweise angewandt und dabei ein in Anbetracht der damaligen unvollkommenen Instrumente sehr befriedigendes Resultat erhalten, welches zur weiteren Ausbildung des Verfahrens aufforderte. Im verflossenen Jahre wurden daher die Instrumente in vollkommenerer Weise angefertigt und im magnetischen Observatorium zu Göttingen aufgestellt. Ich werde nachher als erstes Beispiel ihrer Anwendung eine Intensitäts- und Strommessung mittheilen, aus welcher nicht nur hervorgeht, dafs die galvanische Methode der rein magnetischen an Bequemlichkeit weit überlegen ist, sondern wonach sie derselben auch an Genauigkeit durchaus nicht nachzustehen scheint.

Wird ein und derselbe galvanische Strom durch eine Tangentenbussole und durch ein an den Zuleitungsdrähten bifilar aufgehängtes Solenoïd (ein Bifilargalvanometer, vgl. Resultate a. d. Beob. d. magnet. Vereins i. J. 1840, S. 93 ff.)

geleitet, dessen Windungen in der Ruhelage dem magnetischen Meridiane parallel sind, so ist die Ablenkung beider Instrumente proportional der Stromstärke i, diejenige des Bifilargalvanometers auch proportional der horizontalen Intensität des Erdmagnetismus T; dagegen steht die Ablenkung der Tangentenbussole im umgekehrten Verhältnifs mit letzterer Gröfse. Ist nun der Durchmesser der Windungen der Tangentenbussole sowie die von den Windungen des Bifilargalvanometers umschlossene Fläche bekannt, ist ferner die statische Directionskraft der Aufhängungsdrähte des letzteren durch Messung des Trägheitsmoments und der Schwingungsdauer bestimmt, so ergeben die beiden Ablenkungen das Product $i.T$ und das Verhältnifs $\frac{i}{T}$ nach absolutem Maafse, wonach i und T einzeln bestimmt werden können. Gerade so wird bekanntlich bei der Gaufs'schen Methode Product und Quotient eines Stabmagnetismus in den Erdmagnetismus ermittelt. Da die Ablenkungen der Tangentenbussole und des Bifilargalvanometer gleichzeitig beobachtet werden, und die übrigen Abmessungen vom Erdmagnetismus unabhängig sind, so ist das Ergebnifs dieser Bestimmungen ohne weitere Reductionen die horizontale Intensität an dem Orte und für die Zeit der Beobachtung.

Bei einer weiteren Vergleichung der magnetischen und galvanischen Methode scheinen sich noch einige Punkte zu Gunsten der letzteren zu ergeben. Zunächst brauchen die Distanzmessungen, welche hier in zwei Längenmessungen von Drähten bestehen, nur ein einziges Mal ausgeführt zu werden, indem die Aufwindung der Drähte die Unveränderlichkeit der Dimensionen garantirt. Sodann wird die schwierige Vergleichung des Magnetismus der (bei den Schwingungen) im Meridian befindlichen Nadel mit dem Magnetismus der (bei den Ablenkungen) senkrecht gegen den Meridian gerichteten Nadel ganz erspart. Drittens fällt die Beobachtung der Ablenkungen aus zwei verschiedenen Entfernungen fort, indem man die Ablenkung der Nadel nicht durch einen Magnet, bei welchem die Vertheilung des Magnetismus un-

bekannt ist, sondern durch einen Strom hervorbringt, dessen Vertheilung nicht nur auf das Genaueste bekannt ist, sondern den man auch in die günstigste und einfachste Gestalt, die Kreisform, gebracht hat. Die abzulenkende Nadel kann, da sie nur diese einzige Bestimmung hat, leicht so kurz genommen werden, dafs eine genäherte Schätzung der Lage ihrer Pole für die kleine anzubringende Correction hinreicht. Schliefslich verfügt man ganz frei über die Gröfse der anzuwendenden Kräfte und Ablenkungen dadurch, dafs man dem Strome leicht jede gewünschte Stärke geben kann.

Von den Instrumenten werde ich vorzugsweise dem *Bifilargalvanometer* eine kurze von einigen Figuren (Fig. 1 bis 5 Taf. I) erläuterte Beschreibung widmen müssen. Das aufgehangene Solenoïd ist ein kreisförmiger Ring von 67 Centimeter Durchmesser, gebildet aus 84 Windungen eines 3,2 Millimeter dicken besponnenen Kupferdrahtes. Die Enden *a* dieses Drahtes (Fig. 1) sind in Messingstifte verschraubt und verlöthet, welche in einer horizontal liegenden Axe eine dichte verticale Führung haben und oben durch verstellbare Muttern gehalten werden. Die Axe liegt in Ypsilons einer Suspension, welche von Fig. 1 Taf. I in halber Gröfse dargestellt wird. Alle in der Figur schraffirt gezeichneten Theile sind aus Hartgummi (Kammmasse) gefertigt, die andern bestehen aus vergoldetem Messing.

Die Suspension ist zusammengesetzt aus drei gegeneinander drehbaren auf demselben Stift *s* steckenden Scheiben. In der mittelsten ist der Stift durch ein Viereck befestigt, die unterste wird durch eine (in der Zeichnung unsichtbare) Mutter gehalten. Zweck der unteren Drehung ist die genaue Prüfung, ob die Ebene der Ringwindungen in der Ruhelage mit dem magnetischen Meridian zusammenfällt, Zweck der oberen die Herstellung dieses richtigen Azimuts.

Mit der untersten Scheibe sind die schon genannten Ypsilon-Lager durch die Träger *b* fest verbunden. — An der mittelsten Scheibe dagegen sind die beiden Träger *c* befestigt, welche sich in der Figur als Fortsetzung von *b* zeigen. In der gezeichneten Anordnung sind mittelste und

unterste Scheibe fest mit einander verbunden, indem über zwei Paare horizontaler Arme, von denen die unteren mit *b*, die oberen mit *c* verschraubt und verlöthet sind, eng anschliefsende hohle Metallwürfel *w* übergeschoben sind. Nach Abzug der Würfel lassen sich die unteren Arme durch Drehung der untersten Scheibe um 90° in dieselbe Stellung und Verbindung mit zwei Armen *k* der mittelsten Scheibe bringen, welche mit den früheren ein genau rechtwinkliges Kreuz bilden. In der Zeichnung ist nur der eine von ihnen sichtbar. Jeder von diesen Armen ist die metallische Fortsetzung von einem zu ihm rechtwinkligen Arm, wie aus der Hülfsfigur 2 Taf. I zu ersehen ist, welche die mittelste Scheibe von unten gesehen darstellt. — Aufserdem trägt diese Scheibe einen ihre Stellung gegen die oberste anzeigenden Index.

An der obersten Scheibe sind befestigt: erstens die Träger der oberen Ypsilon *e*, und zweitens zwei an dem Rande aufliegende metallene Ringausschnitte *d*, jeder fast einen Halbkreis bildend. Sie sind von einander isolirt, aber mit je einem der Träger *e* zu einem leitenden Ganzen verschraubt. Auf jedem der Halbringe liegt ein Metallplättchen auf, mittelst dessen eine der Stützen *c* durch eine Druckschraube in irgend einer Stellung an dem Ringe leitend befestigt werden kann. Auf der Aufsenfläche tragen die Halbringe eine Kreistheilung in ganze Grade, auf welcher der vorhin genannte Index anliegt.

Die Träger *e* haben oben Ypsilon-Gehänge, mit denen das Ganze an eine Axe angehängt wird, welche an der bifilaren Aufhängung (s. später) befestigt ist, wie die untere an den Drähten des Solenoïdes. Beide Axen sind ganz gleich. Jede besteht aus zwei Theilen, welche, wie Fig. 3 Taf. I in natürlicher Gröfse zeigt, fest aber isolirt mit einander verbunden sind. In dieser Durchschnittszeichnung bedeutet ebenfalls die Schraffirung Hartgummi.

Dieses vorausgeschickt, ergiebt sich aus der Figur leicht die Elektricitätsleitung durch die Metalltheile der Suspension. Ein durch den Draht *f* eintretender Strom geht durch *e*, *d*, *c*, *b*

nach a, dann durch das Solenoïd und durch a_1 b_1 c_1 d_1 e_1 zu f_1 zurück.

Der oberen Axe und mit ihr der obersten Scheibe und allen Theilen, welche fest mit ihr verbunden sind, ist durch die Aufhängungsdrähte das Azimut angewiesen. Durch Drehung der zweiten Scheibe giebt man nun dem Solenoïd eine solche Stellung, dafs ein durch dasselbe hindurchgehender Strom die Ruhelage nicht ändert. In diesem Falle steht die Ebene der Solenoïd-Windungen senkrecht auf dem magnetischen Meridian, man braucht also nur die um 90° verschiedene Kreuzstellung der untersten Scheibe herzustellen, und die verlangte Lage der Windungsebene im Meridian ist erreicht.

Für die Ablesungen trägt der Stift s einen Spiegel S, welcher der Uebersichtlichkeit halber neben die Suspension gezeichnet worden ist.

Die *bifilare Aufhängung* mufste von der gewöhnlich so genannten verschieden hergestellt werden, weil die Zuleitungsdrähte im Interesse ihrer Tragkraft und Leitungsfähigkeit Kupferdrähte von etwa 1^{mm} Durchmesser sind. Da die gewöhnliche Aufhängungsweise an diesen starken Drähten auf Schwierigkeiten stöfst, so wurde aus beiden Drähten ein solider Strang gebildet, indem sie durch eine in Fig. 4 Taf. I vergröfsert dargestellte Umwindung mit seidener Schnur ihrer ganzen Länge nach fest aber von einander isolirt zusammengebunden wurden. Zur Herstellung des 170 Cm. langen Stranges war das etwa 5000 malige Durchführen eines Schiffchens, welches die seidene Schnur trug, zwischen den Drähten nothwendig; eine etwas mühsame Arbeit. Der vollendete Strang war aber auch von einer ausgezeichneten Festigkeit, und während es nicht gelungen war, die beiden harten Kupferdrähte einzeln durch wiederholtes Ausziehen von den gröfseren Krümmungen zu befreien, zeigten sie, so zusammengebunden, eine fast tadellos gestreckte Gestalt.

Damit die Enden der Drähte da, wo sie in die Stifte der oberen Axe eingeschraubt und gelöthet sind, nicht ge-

knickt werden, schiebt man über den Stift eine Hülse, deren Durchschnitt in Fig. 5 Taf. I dargestellt ist.

Die Isolation der beiden Drähte, sowie sämmtlicher Theile der Suspension ergab sich, an einem äufserst empfindlichen Galvanometer geprüft, als eine vollkommene.

Ueber die *Tangentenbussole* wäre nichts zu bemerken, wenn sie nicht auf eine höchst einfache und gewifs häufig mit Vortheil nachzuahmende Weise hergestellt worden wäre. Sie besteht aus einer hölzernen Scheibe von etwa 800 Millimeter Durchmesser, auf welche in zwei eingedrehte Rillen ein dicker Kupferdraht in zwei Windungen aufgewickelt ist. Passende Ausschnitte in der Scheibe geben Raum für einen kleinen Torsionskreis, die Nadel mit Ablesungsspiegel und einen starken Dämpfer für die letztere. Der überstehende Theil der Drähte ist, ähnlich wie an dem Bifilargalvanometer, zu einem Strange zusammengewunden und dient, an der Decke befestigt, als Träger des ganzen Instrumentes, welches so, nur noch durch zwei Zwingen seitlich gehalten, mit den einfachsten Mitteln eine Aufstellung von grofser Festigkeit hat.

Die Verbindungsdrähte beider Instrumente nebst den Zuleitungsdrähten von der galvanischen Säule sind, überall, um Localwirkungen auszuschliefsen, paarweise dicht neben einander geleitet, zu einem neben dem Beobachtungsfernrohr stehenden *Commutator* geführt, welcher eine Umkehrung des Stromes in jedem Zweige der Leitung gestattet.

Die Data, welche an den Instrumenten ein für allemal ermittelt werden müssen, sind folgende.

1) Die von den Windungen des Bifilargalvanometers umschlossene Fläche. Sie ergiebt sich aus der Länge des aufgewundenen Drahtes $= 177318^{mm}$ und der Zahl 84 der von dieser Länge gebildeten Windungen, indem man darauf Rücksicht nimmt, dafs die Windungen wegen der Schwere aus der ursprünglichen Kreisform in Ellipsen von einem Verhältnifs der Axen gleich 1,056 übergegangen sind, und dafs der von dem Draht eingenommene ringförmige Raum einen kreisförmigen Querschnitt von 36^{mm} Durchmesser hat.

Aus diesen Angaben folgt die gesuchte Fläche

$$F = 29774300 \text{ Quadrat-Millimeter.}$$

2) der Halbmesser der Windungen der Tangentenbussole, ebenfalls aus der Länge des aufgewundenen Drahtes bestimmt, ist

$$r = 401{,}606 \text{ Millimeter.}$$

3) Zur Ermittelung der Directionskraft der Drähte des Bifilargalvanometers durch Schwingungen mufs das Trägheitsmoment des letzteren bekannt seyn. Es fand sich, nach der Gaufs'schen Methode bestimmt,

$$K = 432331 \,.\, 10^6.$$

4) Der Torsionscoëfficient des Coconfadens, an welchem die Nadel der Tangentenbussole aufgehangen ist, im Verhältnifs zu der erdmagnetischen Directionskraft, wurde gefunden

$$\frac{\Theta}{mT} = 0{,}002528.$$

5) Der Abstand eines Poles der Nadel von der Drehungsaxe kann mit genügender Annäherung

$$l = 20^{mm}$$

gesetzt werden.

Als Probe einer ausgeführten Intensitäts- und Strommessung sollen zwei am 23. October 1868 hintereinander vorgenommene Bestimmungen mitgetheilt werden.

Die Schwingungsdauer des Solenoïds wurde beobachtet

vor den Ablenkungen = 33,8082 Sec.

nach den Ablenkungen = 33,7963

im Mittel also $t = 33{,}8023.$

Hieraus berechnet sich die Directionskraft der Aufhängungsdrähte

$$D = K\frac{\pi^2}{t^2} = 37344 \,.\, 10^6.$$

Nun wurde der Strom eines Grove'schen Bechers (unter Einschaltung eines Widerstandes von drei Quecksilbereinheiten) gleichzeitig durch beide Instrumente geleitet. Man hatte sich durch eine besondere Versuchsreihe davon überzeugt, dafs die Directionskraft der Aufhängungsdrähte durch einen viel stärkeren Strom keine Aenderung erfuhr. Das

Bifilargalvanometer wurde abgelenkt um 429,78^{mm}, gemessen an einer 3960,8^{mm} von dem Spiegel entfernten Scale; die Nadel der Tangentenbussole um 458,57^{mm} an einer 3681,6^{mm} entfernten Scale [1]). Letztere Ablenkungszahl ist noch um 0,45^{mm}, also auf 459,02^{mm} zu vermehren wegen des von dem Bifilargalvanometer ausgeübten Localeinflusses.

Hieraus berechnet sich der Ablenkungswinkel des Bifilar

$$\Phi = \tfrac{1}{2}\arctan\frac{429{,}78}{3960{,}8} = 3^\circ\,5',78$$

und der Tangentenbussole

$$\varphi = \tfrac{1}{2}\arctan\frac{459{,}02}{3681{,}6} = 3^\circ\,33',20.$$

Bezeichnet nun T die horizontale Intensität des Erdmagnetismus, i die Stromstärke, so gilt für das Bifilargalvanometer die Gleichung

$$D\,\Phi = i\,T\,F\cos\Phi \quad [2])$$

woraus

$$i\,T = 6{,}7881.$$

Für die Tangentenbussole gilt

$$\frac{4\pi i}{r}\left(1+\tfrac{3}{4}\frac{l^2}{r^2}\right)\cos\varphi = T\left(1+\frac{\Theta}{m\,T}\right)\sin\varphi$$

woraus

$$\frac{i}{T} = 1{,}9859.$$

Daraus berechnet sich

$$i = 3{,}6717 \qquad T = 1{,}8488.$$

Indem man sechs Quecksilbereinheiten einschaltete, wurden die Ablenkungen 218,68 resp. 232,79^{mm} beobachtet, wonach

$$\Phi' = 1^\circ\,34',80$$
$$\varphi' = 1^\circ\,48',65$$

und

$$i' = 1{,}8704 \qquad T = 1{,}8499.$$

1) Die Zahlen sind das Mittel der Ausschläge nach gröfseren und kleineren Zahlen.

2) Die Directionskraft ist die Elasticität der Aufhängungsdrähte, was dadurch bestätigt wird, dafs die Schwingungsdauer von der Amplitude unabhängig erscheint. Daher ist das statische Drehungsmoment dem Ablenkungswinkel proportional.

Hier ist T in dem Gaufs'schen absoluten Maafse und i nach der Weber'schen absoluten magnetischen Strom-Einheit ausgedrückt.

Die Uebereinstimmung beider Zahlen für T läfst nichts zu wünschen übrig. Ihr Mittelwerth ist 1,8493. Berechnet man aus der am Schlusse dieses Heftes gegebenen Säcularformel T für 1868 Oct. 23, so erhält man 1,8452. Es ergiebt sich also aus den magnetischen Beobachtungen des vorigen Jahres bis auf einen Unterschied von 0,0022 der ganzen gemessenen Gröfse dasselbe Resultat. Es dürfte kaum ein besseres Beispiel zu finden seyn, um das Wesen und die Bedeutung absoluter Messungen darzulegen, als die Uebereinstimmung der zwei Zahlen, denen nicht nur lauter verschiedene Beobachtungen, sondern sogar verschiedene Naturgesetze zu Grunde liegen.

Die beiden obigen Bestimmungen nahmen weniger als anderthalb Stunden in Anspruch. Wenn aufserdem, wie es scheint, auch die zu erreichende Genauigkeit der auf magnetischem Wege erreichten nicht nachsteht, so wird man in Zukunft zu überlegen haben, ob nicht überhaupt die galvanische Bestimmung von T der magnetischen vorzuziehen seyn wird. Ganz ohne Zweifel ist es der Fall, wo man galvanische Zwecke im Auge hat. Fügt man den beiden Galvanometern noch einen Weber'schen Erdinductor hinzu, wie er zur Inclinationsmessung gebraucht wird, so lassen sich auch galvanische Widerstände nach absolutem Maafse bestimmen, und man hat ein für die meisten physikalischen Zwecke, für welche es keiner Declinationsbestimmungen bedarf, ausreichendes magnetisch galvanisches Observatorium für absolute Messungen gewonnen, in welchem aufser den zur Strommessung dienenden Nadeln alle beharrlichen Magnete vermieden werden.

Zum Schlufs bemerke ich, dafs die zu obigen Messungen gebrauchten Instrumente, soweit ihre Herstellung einer mechanischen Werkstätte bedarf, von Hrn. Dr. Meyerstein ausgeführt worden sind.

II. *Versuche zur Theorie der Leydener Flasche; von K. W. Knochenhauer.*

Vor 30 Jahren stellte Faraday [1]) seine Untersuchungen über die Ladungsfähigkeit gleicher Flaschen mit ungleichen Isolatoren an und begründete dadurch die Ansicht, dafs die Ladung in einer eigenthümlichen Molecularstellung zwischen den Belegungen bestehe, und dafs diese in verschiedenen Isolatoren je nach dem specifischen Vertheilungsvermögen derselben in verschiedener Stärke sich ausbilde. Seit dieser Zeit sind einzelne Versuchsreihen veröffentlicht worden, die auf diese Theorie zurückweisen. Ich nenne vornehmlich die Untersuchung von R. Kohlrausch über den elektrischen Rückstand in der Flasche [2]) und die Erwärmung der Glaswand der Leydener Flasche von W. Siemens [3]). Auch meine frühern Versuche geben hierher Gehöriges, z. B. die so verschiedenen Gesetze der Abnahme des Nebenstromes und des Nebenbatteriestroms bei wechselnder Entfernung der gespannten Drähte, den ungleichen Widerstand, welchen der durch das Thermometer und der durch das Galvanometer gemessene Strom der Batterie in Drähten namentlich in Eisendrähten erleidet, die verschiedene Verzweigungsweise dieser auf gleiche Art untersuchten Ströme und die von der Ablenkung unabhängige Magnetisirung des Galvanometerspiegels in besondern Fällen.

Wenngleich die von Faraday angenommene Molecularstellung nach der Ladung der Flasche und die damit zusammenhängende Molecularbewegung auf dem Schliefsungsdraht während der Entladung noch jetzt unklar ist, besonders wegen der damit verbundenen polaren Erregung der Molecule, so schien es mir *doch* räthlich, die Versuche Fa-

1) Elfte Reihe von Untersuchungen über Elektricität, Poggendorff's Ann. Bd. XXXXVI, S. 1.
2) Pogg. Ann. Bd. XCI, S. 56.
3) Pogg. Ann. Bd. CXXV, S. 137.

raday's mit Flaschen von ungleichen Isolatoren zu wiederholen, nur mit der Abänderung, dafs die Flaschen grofs genug wären, um den Entladungsstrom mit dem Thermometer und dem Galvanometer messen zu können.[1])

Ich nahm daher zu einer Batterie sieben nahe gleiche Flaschen von durchschnittlich $3^{mm},4$ Glasstärke und versah ihre Innenseiten bis auf einen hinreichend breiten Rand mit einer Stanniolbekleiduug von im Ganzen 0,543 □ Meter. Die Aufsenseiten und der Rand wurden mit Schellack überzogen. Um diese Flaschen (sechs stehen um eine in der Mitte) wurden in geringem Abstand Pappcylinder von der Höhe der innern Belegung auf einem gemeinsamen Boden befestigt und die Innenseiten derselben sowie der Boden in Verbindung unter einander mit Stanniol überkleidet. Auf der Aufsenseite und unten hatten die Flaschen mehrere kleine angeklebte Pappstückchen, so dafs zwischen ihnen und der Stanniolbekleidung überall ein mit Luft erfüllter Zwischenraum blieb. Zur gesicherten Stellung wurden überdiefs die Flaschen oben durch kleine Korkkeilchen in den Cylindern befestigt. Der durchschnittliche Abstand der beiden Belegungen beträgt etwa $6^{mm},7$. — Mit dieser Batterie, deren Isolator also aus Glas und Luft besteht, verglich ich vornehmlich das Flaschenpaar (A); diese Flaschen ebenso wie die Flaschen (B) haben eine mittlere Glasstärke von 4,5 bis $5^{mm},5$ und jede einzelne eine innere Belegung von 0,127 □ Meter. Die Capacität von $(A) = 1$ gesetzt, hat A_1 eine Capacität von 0,424[2]), das Flaschenpaar (B) 0,966, davon B_5 0,385 und die an Glasstärke etwas schwächere Flasche F_3 aus böhmischem Glase bei 0,146 □ Meter Belegung eine Capacität von 0,825. — Zu einigen Versuchen benutzte ich noch zwei nur auf einer Seite ohne den Rand mit 0,154 □ Meter belegte Glastafeln von $1^{mm},6$ Stärke, deren andere mit Schellack überzogene Seiten mittelst eini-

1) Die Arbeit wurde vor drei Jahren begonnen und erst im letzten Sommer abgeschlossen.

2) Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 46, S. 141.

ger angekitteten Glasstückchen durch eine Luftschicht von $1^{mm},8$ Dicke von einander getrennt waren.

Die Ladung der Batterie oder Flasche gebe ich wie bisher durch die auf dem Funkenmesser bei ihrer Entladung vorhandene Dichtigkeit D der freien Elektricität an, und messe diese durch den Abstand der beiden Kugeln nach den frühern Normirungen. Hiernach ist

$D = 16 \quad 24 \quad 32 \quad 40 \quad 48 \quad 56 \ldots.$

bei einem Abstande der Kugeln

$= 1^{mm},5 \quad 2,4 \quad 3,3 \quad 4,2 \quad 5,1 \quad 6,0 \ldots.$

Zuerst suchte ich die Capacität der aus den sieben Flaschen bestehenden Batterie (L) mittelst der Lane'schen Flasche zu bestimmen. Es wurde also wie gewöhnlich erst (L), dann A_1 gut isolirt aufgestellt und ihre Aufsenseite mit einer mit Ableitung versehenen sehr kleinen Lane'schen Flasche verbunden; von der Innenseite führte ein Draht zu der einen Kugel des Funkenmessers, von der andern ein Draht zur Aufsenseite von (L) oder A_1; nun wurden bei verschiedenen Distanzen der Kugeln die Ueberschläge der L. F. bis zur Entladung gezählt. Im Mittel aus mehreren Reihen ergab sich

bei $D =$	12	16	20	24	32	40	48	56
mit (L) L. F. =	3,7	5,6	11,5	34,0	∞			
» A_1 » =	2,4	3,3	4,1	5,0	7,0	8,7	10,7	12,5

Während die Lane'sche Flasche durch eine Umdrehung der Scheibe etwa zehn Ueberschläge gab, entlud sie sich mit (L) verbunden bei dem langsamen Drehen von $D = 32$ ab immerfort, was durch ∞ angedeutet ist.[1]) Bei schnellerm Drehen der Scheibe (doch mufste die Maschine in recht gutem Zustande seyn) konnte (L) nach etwa 20 Umdrehungen bis zu $D = 56$ geladen werden: stärkere Ladungen liefsen sich nicht erzielen, selbst die letztere nicht an allen Tägen. Bei den Glasscheiben stieg die Ladung nicht leicht über $D = 40$. Um A_1 bis $D = 56$ zu laden, genügten etwa $1\frac{1}{2}$ Umdrehungen der Scheibe.

1) Er wurde bis 150 L. F. gezählt. Bei $D = 28$ entlud sich die Batterie nur einmal nach 120 L. F, sonst bis 150 nicht.

Da auf diese Weise die Capacität von (L) nicht gefunden werden konnte, ging ich zu den Versuchen mit dem Luftthermometer über. Schaltet man nämlich in den Schliefsungsbogen einer ihrer Capacität C nach unbekannten Batterie, hier (L), das Thermometer (Therm. V) ein und beobachtet die Erwärmung ϑ, fügt dann nach einander etwa zwei Drähte von dem bekannten Widerstand w' und w'' hinzu, wodurch die Erwärmung auf ϑ' und ϑ'' übergeht, wiederholt darauf in demselben Schliefsungsbogen und mit derselben Schlagweite mit einer Batterie oder Flasche von bekannter Capacität C_0 die gleichen Beobachtungen, welche am Thermometer ϑ_0 ϑ'_0 ϑ''_0 geben, so finden bekanntlich die nachstehenden Gleichungen statt, in denen W und W_0 den Widerstand des Schliefsungsbogens und der Batterie [1]), α eine von den für den Widerstand und die Capacität angenommenen Einheiten sowie von der Construction des Thermometers abhängige Constante bezeichnen.

$$\vartheta = \alpha\frac{C}{W} \quad (1) \qquad \vartheta_0 = \alpha\frac{C_0}{W_0} \quad (4)$$

$$\vartheta' = \alpha\frac{C}{W+w'} \quad (2) \qquad \vartheta'_0 = \alpha\frac{C_0}{W_0+w'} \quad (5)$$

$$\vartheta'' = \alpha\frac{C}{W+w''} \quad (3) \qquad \vartheta''_0 = \alpha\frac{C_0}{W_0+w''} \quad (6)$$

Aus (1) und (2) folgt $W = \frac{\vartheta' w'}{\vartheta - \vartheta'}$, aus (1) und (3) $W = \frac{\vartheta'' w''}{\vartheta - \vartheta''}$, ebenso W_0 aus (4) und (5) und aus (4) und (6). Mit den Mittelwerthen dieser Gröfsen erhält man aus (1) und (4) $C = \frac{W\vartheta}{W_0\vartheta_0} C_0$, aus (2) und (5) $C = \frac{(W+w')\vartheta'}{(W_0+w')\vartheta'_0} C_0$, aus (3) und (6) $C = \frac{(W+w'')\vartheta''}{(W_0+w'')\vartheta''_0} C_0$.

In zwei Reihen war der Schliefsungsbogen incl. Therm. V $6^m,93$ lang und der Kupferdraht, der ihn bildete, hatte einen Durchmesser von $1^{mm},184$. Eingeschaltet wurde der Platindraht B $0^m,862$ lang mit einem Durchmesser von $0^{mm},138$ und dann der Platindraht C $1^m,624$ lang und von $0^{mm},099$

1) Auf den Widerstand in der Batterie habe ich schon früher aufmerksam gemacht.

Durchmesser. Setzt man als Widerstandseinheit einen $27^{mm},07$ langen und $0^{mm},40$ starken Neusilberdraht, so ist w' des ersten Platindrahts $= 132,6$, w'' des andern $= 472,5$. Die beobachteten mittlern Werthe von ϑ ϑ' ϑ'' ebenso von ϑ_0 ϑ'_0 ϑ''_0 sind unter a b c verzeichnet.

Reihe I.	Batt. (L)			Batt. (A)		
D	a	b	c	a	b	c
40	2,65	1,84	1,00	28,81	9,76	3,62
48	3,67	2,60	1,38	38,74	13,50	5,04
56	5,35	3,87	2,10	51,20	18,53	6,68.

Hieraus folgt bei

$D =$	40	48	56		40	48	56
$W =$	301,2	322,2	346,7	$W_0 =$	67,9	70,9	75,2
	286,4	284,7	305,3		67,9	70,7	70,9
	293,8	303,4	326,0		67,9	70,8	73,0[1])

und die Capacität C von (L) für $C_0 = 1$

aus den Zahlen unter a	0,398	0,406	0,467
» b	0,401	0,412	0,466
» c	0,392	0,391	0,460
	0,397	0,403	0,464.

Reihe 2.	Batt. (L)			Flasche A_1		
D	a	b	c	a	b	c
40	2,77	1,94	1,05	10,35	4,00	1,50
48	3,78	2,63	1,57	14,25	5,47	2,12
56	5,60	4,00	2,17	18,32	7,36	2,86.

Also

$D =$	40	48	56		40	48	56
$W =$	309,9	303,3	331,5	$W_0 =$	83,5	81,5	89,2
	288,5	335,6	299,0		80,1	82,6	87,4
	299,2	319,4	315,3		81,8	82,1	88,3[2])

und

$C =$	0,415	0,438	0,464
	0,416	0,429	0,467
	0,413	0,449	0,452
	0,415	0,439	0,461.

1) In jeder Batterie wächst der Widerstand mit gesteigerter Ladung.

2) Bei kleinerer Batterie leistet der Kupferdraht des Schliefsungsbogens mehr Widerstand als bei gröfserer (s. Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 446); auch möchte der Widerstand in der Batterie etwas gröfser seyn.

Obschon in der zweiten Reihe die Spiritussäule im Thermometer um 27^{mm} verkürzt war, wodurch die Zahlen ϑ etwas vergröfsert wurden, also bei einer Vergleichung von A_1 mit (A) die Capacität von A_1 etwas zu grofs ausfallen mufs, so zeigt doch die Berechnung, wie genau man auf diese Weise die Capacität der Flaschen bestimmen kann. Man erhält für C_{μ} von $(A) = 1$ bei

$D =$	40	48	56
C von $A_1 =$	0,433	0,427	0,443
	0,437	0,428	0,427
	0,425	0,429	0,440
	0,432	0,428	0,437.

Bei ungleichen Ladungen bleibt die Capacität von A_1 constant, während sie in (L) mit gröfserer Ladung augenscheinlich etwas wächst.

Andere Reihen mit der Batterie (L) lehrten indefs, dafs mit wachsender Länge L des Schliefsungsbogens der Widerstand W viel bedeutender zunimmt, als es der vermehrte Widerstand des Schliefsungsbogens verlangt. Ich erhielt z. B. für $L = 60^{m},42$ [1]) bei

$D =$	32	40	48	56
$\vartheta =$	0,97	0,90	1,07	1,50

und zwei Jahre später für $L = 54^{m},38$ bei

$D =$	16	24	32	40
$\vartheta =$	1,00	1,00	0,95	0,90

Es entstand hiernach die Frage, ob die hinzugefügten Platindrähte die Länge L vergröfsern, somit ϑ' und ϑ'' und in Folge davon den berechneten Werth W verkleinern, oder ob auch hier wie bei den Beobachtungen Ann. Bd. CXXXIII, S. 664 eine wesentliche Störung nicht entsteht, so dafs die berechnete Capacität von (L) nahe den richtigen Werth liefert.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden zwei neue Reihen angestellt, eine mit möglichst langem, eine mit möglichst kurzem Schliefsungsbogen. Um hierbei nicht zu grofsen

1) Diese gröfsern Längen wurden durch Kupferdrahtspiralen nach ihrem äquivalenten Werth hergestellt.

Widerstand in der Kette zu haben, wurden diefsmal ein 27^{cm},07 langer Platindraht von 0^{mm},134 Durchmesser, dessen Widerstand = 42,8 ist, und der Platindraht B benutzt; jener unter Columne d, dieser unter b.

Reihe 3. $L = 18^{m},39$.

	Batt. (L)			Flasche A_1		
D	a	d	b	a	d	b
16	1,20	0,87	—	1,37	1,00	—
24	1,43	1,20	—	3,20	2,33	—
32	1,43	1,30	1,05	5,40	3,80	2,30
40	1,63	1,50	1,30	8,00	5,70	3,50

Der mittlere Werth von W_0 ist 106,9 und bei

$D =$	16	24	32	40
ist $W =$	113	223	428; 366	494; 522
$C =$	0,392	0,396	0,417	0,411
	0,384	0,388	0,426	0,411
	0,388	0,392	0,428	0,421
			0,423 [1])	0,414

Reihe 4. $L = 3^{m},25$.

	Batt. (L)			Flasche A_1		
D	a	d	b	a	d	b
16	1,90	1,08	—	2,00	1,25	—
24	2,92	1,95	—	4,50	2,83	—
32	2,93	2,15	1,60	7,57	4,60	2,62
40	3,73	3,02	2,23	11,10	6,87	3,87

Die Reihe wurde noch repetirt. Der mittlere Werth von W_0 ist = 70,0 und = 72,8, also = 71,4. Bei

$D =$	16	24	32	40
ist $W =$	56	86	118; 160	182; 197
	65	81	112; 152	197; 207
und $C =$	0,318; 0,357	0,330; 0,312	0,319; 0,321	0,379; 0,390
	0,318; 0,369	0,329; 0,311	0,315; 0,306	0,380; 0,372
			0,345; 0,329	0,386; 0,376

Der kurze Schliefsungsbogen giebt etwas zu kleine Werthe für C, doch sind sie nicht der Art, dafs man von

1) 0,423 ist augenscheinlich zu grofs wegen des zu grofsen Werthes 428 für W; wäre $\delta' = 1,28$ statt 1,30 beobachtet, so ginge W schon auf 365 zurück.

den Platindrähten bei gröſserm L eine irgendwie beträchtliche Störung abzuleiten befugt wäre.

Ich bestimmte hierauf den Widerstand in Batterie (L) für verschiedene Längen L des Schlieſsungsbogens. Da wegen der zu kleinen Zahlen ϑ ϑ' ϑ'' die bisherige Methode nicht anwendbar blieb, so entnahm ich nach Reihe 1, 2, 3 aus den bei $D = 40$ berechneten Capacitäten 0,397, 0,415, 0,414 den mittlern Werth $C = 0{,}412$ (in Rücksicht auf die mehr unsichere Zahl 0,397, wo die Werthe ϑ_0 von (A) zur Vergleichung fast zu groſs sind), und berechnete aus den allein beobachteten Zahlen ϑ mit Batterie (L) und ϑ_0 mit Flasche A_1 nach (1) und (4) $W = \frac{C\vartheta_0}{C_0\vartheta} W_0$. Auch W_0 leitete ich nach (4) und (5) ab, indem ich vom Schlieſsungsbogen $L = 3^m{,}25$ ausgehend, wo $W_0 = 71{,}4$ ist, den Widerstand der weiter zugesetzten Kupferdrähte als w' betrachtete. Die Capacität $C = 0{,}412$ behielt ich für die Ladungen $D = 16$ 24 32 ebenfalls bei, obschon sie hier etwas geringer seyn wird.

Aus zwei Reihen, worin die mittleren beobachteten Zahlen ϑ und ϑ_0 bei $D = 40$ folgende waren,

$L =$	$3^m{,}25$	6,93	14,29	18,39	23,26	33,33	54,39
$\vartheta =$	3 ,63	2,77	1,95	1,70	1,45	1,25	0,92
$\vartheta_0 =$	11 ,10	10,35	8,35	8,00	7,26	6,35	4,92

entstand die nachstehende Tabelle der Widerstände W:

L	$D=16$	24	32	40	W_0	$W-W_0$	$\frac{W-W_0}{\sqrt{L}}$
$3^m{,}25$	74	107	174	211	71,4	140	77,7
6 ,93	—	—	—	301	81,8	219	83,2
14 ,29	109	189	327	408	98,1	310	82,0
18 ,39	112	224	371	474	103,5	371	86,5
23 ,26	120	225	398	536	110,2	426	88,3
33 ,33	132	250	459	624	126,2	498	86,3
54 ,38	155	315	523	779	150,5	629	85,3

Die Werthe W wurden aus beiden Reihen einzeln berechnet und der Mittelwerth in die Tabelle eingetragen. Unter W in der siebenten Columne ist nur der Widerstand

bei $D = 40$ verstanden. Da die Batterie (L) bei $D = 16$ freilich mit bei weitem kleinerer Capacität noch wie eine gewöhnliche Batterie mit Glas als Isolator wirkt, denn ihr Widerstand W stimmt noch ganz mit dem Widerstand W_0 von A_1 überein (wäre C, wie es seyn sollte, etwas kleiner als 0,412 angenommen worden, so wäre die Uebereinstimmung noch vollständiger), so habe ich unter $W - W_0$ den der Batterie (L) eigenthümlichen Widerstand bei $D = 40$ angegeben, der nach der achten Columne proportional zur Quadratwurzel aus L wächst, d. h. proportional zur Oscillationsdauer. Bei sehr kurzem Schliefsungsbogen ist diese ein wenig kleiner, als es die Berechnung verlangt, grade wie hier 77,7 gegen die übrigen Zahlen etwas zu klein ausfällt.

Für einzelne spätere Versuche mufste ich die Batterie (L) mit der Flasche A_1 combiniren, um stärkere Erwärmungen zu erhalten. Ich machte daher erst einige Reihen mit den gewöhnlichen Flaschen durch, ob auch bei diesen Verbindungen die Capacität nach der bisherigen Methode sicher berechnet werden könne, namentlich wenn der eine Theil der Batterie einen längern Verbindungsdraht (Zweig) enthält, oder wenn in einen der Zweige ein Draht von gröfserm Widerstand eingeschaltet wird. Ich werde den Zweig jedesmal hinter dem Batterietheil angeben, zu welchem er gehört, und bemerke nur noch, dafs die Zweige bis zur ersten Kugel des Funkenmessers führten, wo sie mit einander metallisch verbunden waren. Die Länge in Meter giebt den Kupferdraht des Zweiges an; das + bedeutet die Verbindung der angegebenen Flaschen zu einer gemeinsamen Batterie. Zu dieser combinirten Batterie wurden die entsprechenden Beobachtungen mit einer andern Batterie in einfacher Verbindung angestellt.

Reihe (1). (A) 1^m Platindr. B + (B) $2^m,30$
» (2). (A) $2^m,30$ + (B) $2^m,30$
} Stamm [1]) $5^m,93$.

Es war $D = 20$ 24 28 und $w' = 48$ (ein Neusilberdraht). W_0 in (2) = 69,6, C_0 von (A) + (B) in (2) = 1,966, W in

1) Stamm ist der beiden Batterietheilen gemeinsame Schliefsungsbogen.

(1) = 105,6, somit C in (1) = 1,956 1,996 1,999 1,990 2,013 0,923 Mittel 1,979.

Reihe (3). (A) 12^m,0 + (B) 1^m
» (4). (A) 11^m,4 Platindr. [1]) + (B) 1$_m$ } Stamm: 5^m,93.
» (5). (A) 12^m,0

Es war D = 24 28 32, w' = 132,6 (Platindr. B), w'' = 472,5 (Platindr. C). Die Beobachtungen gaben W_0 in (5) 78,1, W in (3) 70,5, W in (4) 157,5 und daraus für C_0 = 1 C in (3) als Mittelwerth = 1,985, C in (4) = 1,979.

Nach diesen Reihen ist die Berechnung der Capacität combinirter Batterien nach der bisherigen Methode für gewöhnliche Flaschen zulässig. Auch eine Aenderung des Stammes stört nicht, wie die folgende Versuchsreihe zeigt.

Batt.: B, 1^m Platindr. $B + A_1$ 2^m,3

Stamm =	2^m,25	17^m,39	53^m,38
D = 16 ϑ =	3,13	2,50	2,00
24	6,78	5,27	4,30
32	11,50	9,17	7,33
40	17,00	14,00	10,67.

Das Verhältnifs der Erwärmungen bei den verschiedenen Ladungen bleibt für alle Schliefsungsdrähte dasselbe; man hat

D 16 : 24 Verhält.	2,16	2,11	2,15
16 : 32 »	3,67	3,67	3,67
16 : 40 »	5,43	5,60	5,34.

Bedenklicher erscheint die Methode, wenn in der combinirten Batterie (L) ist, denn hier ändert eine Verlängerung des Zweiges in dem einen oder andern Batterietheil die Wärme ϑ im Stamm viel zu schnell, als dafs nicht ein zum Stamm gefügter stärkerer Widerstand durch eine veränderte Uebertragung der Kraft von dem einen auf den andern Batterietheil stören könnte, wodurch die Rechnung den Widerstand W, und demnach die Capacität C ungenau angäbe.

Ich erhielt mit der Batterie (L) 1^m + $A_1 x^m$, als x nach und nach vergröfsert wurde,

1) Ein Platindraht 0^m,584 lang und von 0^{mm},099 Durchmesser; w = 175.

Stamm 5m,93	$D=40$	$x=1^m$	7,60	11,04	12,00	14,60	16,14	21,00
		$\vartheta=$ 8,1	11,8	12,9	12,9	12,6	12,5	11,4
» 2,25	» 40	$x=$ 1	2,30	2,95	3,60			
		$\vartheta=$ 13,0	17,9	18,7	18,7			
» 17,39	» 32	$x=$ 1	21,00	31,04	37,64	52,13		
		$\vartheta=$ 5,0	6,0	6,25	6,2	6,0.		

Die gröfste Wärme entsteht, wenn x etwa doppelt so lang als der Stamm ist.

Ferner ergab sich mit Batterie (L) $y^m + A_1 x^m$, wo also auch der Zweig von (L) geändert wurde, folgende Reihe, in welcher der Stamm $= 5^m,93$ und $D = 32$ war,

$x=1^m$,	12,00	21,00	52,13	1	1	1	1	1
$y=1$	1	1	1	3,60	6,20	12,00	21,00	52,13
$\vartheta=7,2$	9,0	8,3	6,8	6,8	5,5	4,0	4,2	6,8.

Umgekehrt tritt jetzt die kleinste Wärme ein, wenn y etwa doppelt so lang als der Stamm ist.

In den Versuchsreihen mit Batterie $(L)\,1^m + A_1 1^m$ hatten die Werthe ϑ bei verändertem Stamm ungefähr denselben Verlauf wie in den Reihen mit (L) allein. Zur Ermittlung der Capacität C wurde in der correspondirenden Reihe A_1 angewandt. Als der Stamm $= 5^m,93$, A_1 einen Schliefsungsbogen von $6^m,93$ hatte, $w' = 132,6$ und $w'' = 472,5$ war, erhielt ich folgende Mittelwerthe bei

$D=40$	$W=237,3$	$W_0=81,8$	$C=0,964$
48	268,1	82,1	1,009

Ferner hatte der Stamm eine Länge von $13^m,29$, A_1 einen Schliefsungsbogen von $14^m,29$, es war $w' = 42,8$, $w'' = 132,6$; diefs gab

$D=16$	$W=$ 92,0	$W_0=$ 99,9	$C=0,858$
24	111,8 [1])	100,7	0,782
32	215,3	102,5	0,872
40	304,1	104,6	0,949

Hierauf wurde als Batterie $(L)\,1^m + A_1 x^m$ angewandt und zur Vergleichung A_1 mit einem Schliefsungsbogen $= x +$ Stamm. In den drei ersten Zeilen war $w' = 132,6$ $w'' = 472,5$, in den andern $w' = 42,8$ $w'' = 132,6$. Die Tabelle enthält die Mittelwerthe.

1) Diese Zahl ist offenbar zu klein, daher auch C zu klein.

Stamm	D	x	W	W_0	C
5m,93	40	12m,0	106,5	106,0	0,719
5 ,93	40	31 ,0	139,4	130,0	0,795
	48	»	153,2	140,6	0,767
2 ,25	16	3 ,6	72,9	79,5	0,782
	24	»	64,5	83,8	0,683
	32	»	71,5	81,0	0,701
	40	»	70,4	83,6	0,662
				Mittel 82,1	
2 ,25	16	21 ,0	81,6	109,2	0,793
	24	»	99,8	105.7	0,837
	32	»	117,0	112,3	0,818
	40	»	125,7	110,2	0,819
				Mittel 110,0.	

Augenscheinlich liegen hier Störungen vor; während bei gleichen Zweigen die Capacität von $(L) + A_1$ zu grofs ausfällt, ist sie zu klein, wenn A_1 einen längern Zweig hat, und steigt erst, wenn dieser Zweig im Verhältnifs zum Stamm sehr grofs wird. Wahrscheinlich bekäme man auch annähernd die richtige Capacität durch Verlängerung des Zweiges in (L), doch liegen mir darüber keine Beobachtungen vor. Unter diesen Verhältnissen habe ich weiter kein Bedenken getragen, für $D = 40$ wie bei gewöhnlichen Flaschen die Capacität von $(L) + A_1 = 0{,}836$ anzusetzen, und in ähnlicher Weise wie vorher den Widerstand dieser Batterie zu berechnen; nur in $W - W_0$ für $D = 40$ entnahm ich W_0 aus W bei $D = 16$, da eine Batterie aus gewöhnlichen Flaschen mit ganz gleicher Capacität sich nicht herstellen liefs. Wie früher bemerkt wurde, hat (L) bei $D = 16$ unter sonst gleichen Verhältnissen ungefähr denselben Widerstand wie A_1.

Batt. (L) $1^m + A_1$ 1^m.

Stamm	$D =$	16	24	32	40	$W - W_0$
2m,25	$W =$	63	70	86	120	57
5 ,93		(72) [1]	—	—	205	113
13 ,29		86	115	198	256	170
17 ,39		93	127	227	281	187
53 ,38		129	186	315	429	300.

1) Diese nicht beobachtete Zahl wurde ergänzt.

$W - W_0$ ist etwa halb so grofs wie der entsprechende Werth mit Batterie (L).

Batt. (L) $1^m + A_1 x^m$.

Stamm	x	$D = 16$	24	32	40	$W - W_0$
$2^m,25$	$3^m,60$	$W =$ 78	79	86	89	11
	21 ,00	86	101	119	128	42
	52 ,13	102	133	154	163	61
5 ,93	12 ,00	(84)	—	—	125	41
	31 ,00	(92)	—	—	147	55
17 ,39	52 ,13	125	142	173	186	61
53 ,38	106 ,90	198	205	254	297	99.

In $W - W_0$ ist wieder W_0 aus W bei $D = 16$ entnommen. — Wenn x doppelt so lang oder ein wenig länger als der Stamm ist, dürfte der Werth von $W - W_0$ dreimal kleiner als der entsprechende in der vorigen Tabelle, also sechsmal kleiner als in (L) seyn.

Mit diesen Resultaten war noch der Werth von $W - W_0$ zu vergleichen, wenn bei gewöhnlichen Flaschen ein bedeutender Widerstand in den Zweig des einen Batterietheils zugefügt wird.

Aus einem Versuche mit Batt. (A) $1^m + (B)\ 1^m$, welche unter Benutzung von $w' = 42{,}8$ und $w'' = 132{,}6$ W_0 gab, und mit Batt. (A) $1^m + (B)\ 1^m$ Platindr. C, welche W gab, erhielt ich für den Stamm $53^m,38$ bei $D = 24$ und $= 32$ im Mittel $W_0 = 96{,}3$ $W - W_0 = 118{,}4$; dieſs ist nur $\frac{1}{4}$ von 472,5. Ferner folgte aus einem Versuche mit Batt. (A) $106^m,9 + (B)\ 1^m$ und (A) $106^m,9 + (B)\ 1^m$ Platindr. C für den vorigen Stamm $W = 136{,}4$ und $W - W_0 = 59{,}2$, etwa $\frac{1}{8}$ von 472,5 dem Widerstand des Platindrahts C.

Eine aus gewöhnlichen Flaschen combinirte Batterie erhält durch einen Widerstand, welcher dem Zweige des einen Batterietheils hinzugefügt wird, einen kleinern Zuwachs an Gesammtwiderstand als eine Batterie, deren einer Theil wie (L) einen besondern Widerstand in sich selbst hat. Am gröfsten ist die Differenz in dem Falle, wo die Zweige beider Theile gleich lang sind.

Die längern Schliefsungsdrähte wurden, wie schon be-

merkt, durch Spiralen in ihrer äquivalenten Länge hergestellt. Da diese Längen durch den in ihnen von Windung zu Windung inducirten Nebenstrom entstehen [1]), so machte ich der Sicherheit wegen einen Versuch, um zu sehen, ob die Batterie (L) den Nebenstrom in gleicher Stärke erregt wie eine Batterie aus gewöhnlichen Flaschen. In den Schliefsungsbogen der Batterie wurde die flache Spirale N und das weniger empfindliche Thermometer II gesetzt, welches die Erwärmung ϑ gab; zu N parallel stand in einem Abstand von $13^{mm},5$ wie Pogg. Ann. Bd. CXXIX, S. 84 die flache Spirale P geschlossen durch $0^{m},65$ Kupferdraht und Thermometer V, welches im Nebenstrom ϑ' gab. Mit Batterie (L) $1^{m} + A_1$ $12^{m},0$ war im Mittel aus mehreren Beobachtungen $\frac{\vartheta'}{\vartheta} = 7{,}35$, mit Batterie ($L$) allein $\frac{\vartheta'}{\vartheta} = 7{,}35$ und mit Flasche A_1 $\frac{\vartheta'}{\vartheta} = 7{,}34$. Sämmtliche Batterien geben einen gleich starken Nebenstrom. Da überdiefs die Vergleichung beider Thermometer in demselben Strom das Verhältnifs der Erwärmung in Th. II zu Th. V wie $1 : 2{,}15$ ergab, so ist hier der Nebenstrom $n = \sqrt{\frac{\vartheta'}{2{,}15\,\vartheta}} = 1{,}84$.

Die Capacität der Batterien läfst sich auch durch den Nebenbatteriestrom feststellen [2]), da sich beim Maximum der Wärme im Nebendraht die Capacität der Hauptbatterie zur Capacität der Nebenbatterie wie die Länge des Nebendrahts zur Länge des Hauptdrahts verhält, oder da die Producte aus den Capacitäten der Batterien und ihren Schliefsungsdrähten gleich sind. Zu der gemessenen Länge des Hauptdrahts ist indefs noch eine kleine Gröfse z zu addiren, die als unbekannt angesehen werden mufs. [3]) Man hat daher je zwei Beobachtungen zu combiniren, in denen man entweder bei gleicher Nebenbatterie die Hauptbatterie wechselt, oder in denen man Haupt- und Nebenbatterie umtauscht. Ein kleiner Fehler in der Länge des Hauptdrahts, die ohne-

1) S. Pogg. Ann. Bd. CXXVII, S. 594.
2) Vergl. Pogg. Ann. Bd. CXXXIII, S. 663.
3) S. Sitzungsber. der Wiener Akademie Bd. 46, S. 141.

dieſs wegen des Funkenmessers nicht ganz genau seyn kann, eliminirt sich hiermit zu gleicher Zeit. Die beiden parallel zu einander gespannten Drähte waren $2^m,6$ lang und standen 27^{mm} von einander entfernt. Zuerst bestand die Hauptbatterie aus A_1 $1^m + B_6$ 1^m (Capacität $= 0{,}809$) und ihr nur aus Kupferdraht bestehender Schliefsungsbogen war $7^m,31$ lang, welche Länge incl. der Correction $= x$ sey. F_3 (Capacität $= 0{,}825$) bildete die Nebenbatterie; ihr Schliefsungsbogen incl. Th. V hatte eine Länge von $6^m,34$ und wurde verlängert. Die mittlern Erwärmungen ϑ' enthält die folgende Tabelle.

D	Zusatz 0	$0^m,65$	1,30	1,95	2,60	3,25	
24	$\vartheta' =$ 4,3	5,1	5,7	5,6	4,7	3,8	
32	7,4	9,1	9,9	9,9	8,5	6,9	
40	10,9	13,4	14,8	14,5	13,0	10,4	Max. $1^m,60$.

Hiermit wurde eine Reihe combinirt, in der die Hauptbatterie mit demselben Schliefsungsbogen aus (L) $1^m + A_1$ 1^m bestand, und die Nebenbatterie sowie der Nebendratht unverändert blieben.

D	Zus. 0	$0^m,65$	1,30	1,95	2,60	3,25	3,90	
16	$\vartheta =$ 2,1	2,4	2,7	2,5	2,1	—	—	
24	4,0	4,9	5,2	5,0	4,0	—	—	
32	3,4	4,1	4,5	4,5	3,9	—	—	
40	2,7	3,1	3,6	3,7	3,4	3,0	2,5	Max $1^m,80$.

Aus diesen Beobachtungen folgen die Gleichungen

$$\text{Cap. } A_1 + B_5 \,.\, x = \text{Cap. } F_3 \times 7{,}94$$
$$\text{Cap. } (L) + A_1 \,.\, x = \text{Cap. } F_3 \times 8{,}14;$$

also Cap. $(L) + A_1 = 0{,}829$ und Cap. $(L) = 0{,}405$.

Ferner wurden die zwei Reihen Hauptbatt. (L) $1^m + A_1$ 1^m Hauptdr. $= 8^m,61$, Nebenbatt. F_3 Nebendr. beim Maximum der Wärme $= 8^m,93$ $(D = 40)$ und Hauptbatt. F_3 Hauptdr. $= 6^m,98$, Nebenbatt. (L) $1^m + A_1$ 1^m, Nebendr. $= 7^m,31$ $(D = 32)$ combinirt. Hieraus folgen die Gleichungen

$$\frac{\text{Cap. } (L) + A_1}{\text{Cap. } F_3} = \frac{8{,}93}{8{,}61 + z} \text{ und } \frac{\text{Cap } (L) + A_1}{\text{Cap } F_3} = \frac{6{,}98 + z}{7{,}31}$$

also $z = 0^m,32$, Cap. $(L) + A_1 = 0{,}825$ und Cap. $(L) = 0{,}401$.

Auch mit (L) und A_1 allein stellte ich zwei Reihen an,

indefs fielen die Erwärmungen bei $D = 40$ im Nebendraht so gering aus und änderten sich ums Maximum so wenig, dafs ein genügend sicheres Resultat nicht erzielt werden konnte. Die Gleichungen

$$\frac{\text{Cap.}\,(L)}{\text{Cap.}\,A_1} = \frac{8{,}45}{8{,}93 + z} \quad \text{und} \quad \frac{\text{Cap.}\,(L)}{\text{Cap.}\,A_1} = \frac{6{,}98 + z}{7{,}96}$$

sind nur annähernd gültig; aus ihnen folgt $z = 0^m{,}31$ und Cap. $(L) = 0{,}388$.

Die durch den Nebenbatteriestrom gefundene Capacität der Batterie (L) stimmt mit dem obigen Resultat hinreichend überein; diese Versuche bestätigen wenigstens, dafs man Cap. (L) bei einer Ladung $D = 40$ nicht über den Werth 0,412 hinaus ansetzen darf.

(Schluſs im nächsten Heft.)

III. *Wärme-Ausdehnungen verschiedener einfacher, metallischer und nicht-metallischer Körper, so wie einiger Kohlenwasserstoff-Verbindungen; von Hrn. H. Fizeau.*

(*Compt. rend. T. LXVIII, p.* 1125.)

Ich beehre mich der Akademie heute eine Tafel vorzulegen, welche die Resultate neuer Beobachtungen über die Ausdehnung verschiedener Körper durch die Wärme enthält. Ich habe mich in dieser Arbeit speciell mit dem Studium der hauptsächlichsten Metalle, einiger Legirungen und mehrer Metalloïde befafst, in der Ansicht, erstens, dafs die Betrachtung der einfachsten Körper ein besonderes Interesse für die Wissenschaft habe, insofern man hoffen darf, dadurch einiges Licht über die noch so dunklen mechanischen Ursachen dieser Klasse von Phänomenen zu erhalten, und zweitens, weil es in mehrfacher Beziehung nützlich seyn kann, die physischen Eigenschaften der in den Künsten am

meisten angewandten Substanzen vollständiger und genauer kennen zu lernen.

Zwar sind die hauptsächlichsten Metalle und Legirungen schon zu verschiedenen Zeiten der Gegenstand zahlreicher und wichtiger Untersuchungen gewesen, unternommen nach mannigfaltigen Methoden von Laplace und Lavoisier, Smeaton, Major Roy, Dulong und Petit, H. Kopp und anderen ausgezeichneten Beobachtern, so dafs die Ausdehnungen der meisten dieser Körper als ziemlich wohlbekannt angesehen werden dürfen, wenigstens was die mittleren Ausdehnungen zwischen 0° und 100° betrifft.

Allein da die Fortschritte der Wissenschaft uns gegenwärtig Beobachtungsweisen zu Gebote stellen, welche genauer und bequemer als die unserer Vorgänger sind, indem sie statt der fufslangen Stäbe nur Metallstücke von einigen Millimetern Länge erfordern, so ist es leicht geworden, nicht allein die alten Bestimmungen mit Anwendung sehr reiner Substanzen, die bekanntlich jetzt besser zu haben sind, zu wiederholen, sondern auch vergleichend eine grofse Anzahl anderer Substanzen zu studiren, die theils ihrer Seltenheit wegen, theils weil sie erst in den letzten Jahren entdeckt wurden, noch nie beobachtet worden sind.

So sind denn in der folgenden Tafel die Ausdehnungen von ungefähr vierzig Substanzen gegeben, von denen fast die Hälfte hier zum ersten Male untersucht ist, nämlich *Kohlenstoff* in seinen verschiedenen Zuständen als *Anthracit*, *Steinkohle* und *Paraffin* (bisjetzt der ausdehnbarste aller starren Körper), ferner *Silicium*, *Arsen*, *Selen*, *Tellur*, *Iridium*, *Rhodium*, *Ruthenium*, *Osmium*, *Nickel*, *Kobalt*, *Metewreisen*, *Wismuth*, *Antimon* als isolirte rhomboëdrische Krystalle, *Indium*, *Thallium* und endlich *Magnesium*.

Was die übrigen schon früher untersuchten Substanzen betrifft, so können die neuen Bestimmungen durch den Vergleich mit den älteren nützlich seyn, jedoch ist dabei folgendes zu bemerken. In Bezug auf die Ausdehnungsphänomene zerfallen die Körper in zwei verschiedene Kategorien: die eine enthält die Körper, welche im kubi-

schen oder regulären System krystallisiren, die andere alle diejenigen, welche nach irgend einem anderen System krystallisiren. Ein Metall der ersten Kategorie kann geschmolzen und zu einem mehr oder weniger krystallinischen Zain ausgegossen werden, ohne dafs es aufhört, in allen Richtungen eine und dieselbe Ausdehnung zu zeigen, so gut wie jeder seiner krystallinischen Bestandtheile. So verhalten sich Gold, Silber, Kupfer, Platin, Iridium, Blei, Eisen, Nickel, Kobalt, Magnesium, Aluminium und einige andere Metalle, deren sehr constante Ausdehnungen nicht von einem Probestück zum anderen schwanken. Dem ist aber nicht so bei den Metallen der zweiten Kategorie, wie Zinn, Zink, Kadmium, Indium, Wismuth, Antimon, Tellur und mehre andere. Diese Metalle zeigen bekanntlich als einzelne Krystalle ungleiche Ausdehnungen in verschiedenen Richtungen und wenn man sie zu Zainen ausgiefst, so sind diese aus verschieden gelagerten Krystallen gebildet, die jedoch fast immer in gröfserer Anzahl in gewissen Richtungen liegen; daraus folgen ungleiche Ausdehnungen in verschiedenen Richtungen, ein Umstand, welcher die Divergenzen erklärt, welche verschiedene Probestücke eines selben Metalls dieser Kategorie darbieten. Ist die Krystallisation ganz verworren und sind die Krystalle sehr klein, so wird zwar die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich, und gleich der mittleren Ausdehnung; allein dieser Fall ist selten, und ich bin bei diesen Metallen nur dann zu recht sicheren Resultaten gelangt, wenn ich diese Art von Homogenität künstlich erzeugte, d. h. wenn ich das zuvor geptülverte oder fein zerfeilte Metall stark comprimirte. Auf diese Weise wurden die Bestimmungen bei mehren solcher Metalle gemacht, namentlich beim Zinn, Zink und Kadmium, welche sich dann wie ein zum regulären System gehörendes Metall verhielten.

Was die Beobachtungsweise und das zu den Versuchen angewandte (von Hrn. Soleil construirte) Instrument betrifft, so habe ich darüber die Akademie in meinen frühe-

ren Mittheilungen schon umständlich genug unterhalten [1]), als dafs ich hier darauf zurückzukommen brauchte.

Kaum ist es nöthig hinzuzusetzen, dafs ich alle Sorgfalt darauf verwandte, zu diesen Versuchen die best definirten und reinsten Substanzen zu verwenden, und dafs meine Arbeit in dieser Beziehung minder vollständig ausgefallen wäre, wenn ich mich nicht der Unterstützung mehrer ausgezeichneter Gelehrten zu erfreuen gehabt hätte, die mich mit dem nöthigen Materiale versorgten.

Die Temperaturgränzen zwischen welchen die Messungen im Allgemeinen ausgeführt wurden, waren 20° und 80°, die Längen der beobachteten Probestücke gingen von 2 bis 16 Mlm., Dimensionen, welche als etwas gering betrachtet werden könnten, wenn nicht das Instrument noch Längenveränderungen von über $\frac{1}{30000}$ Millimeter angäbe.

1) S. Annal. Bd. 128, S. 564 u. Bd. 135, S. 372.

Substanzen:	Coëfficient der linearen Ausdehn. $\alpha_{\vartheta = 40^\circ}$	Veränder. des Coëfficienten für 1° $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$	Verlänger. der Längen-Einheit berechnet von 0° bis 100° [1]
Diamant	0,00000118	1.44	0,000132
Gaskohle	0,00000540	1.10	0,000551
Graphit, von Batongol	0,00000786	1.01	0,000796
Anthracit, von Pennsylvanien	0,00002078	— 8.15	0,001996
Steinkohle, von Charleroy	0,00002782	2.95	0,002811
Paraffin, von Rangoon, bei 56° schmelzend	0,00027854	99.26	
Silicium (geschmolzen)	0,00000763	1.69	0,000780
Schwefel, von Sicilien [2]	0,00006413	33.48	0,006748
Selen (geschmolzen)	0,00003680	11.15	0,003792
Tellur (geschmolzen)	0,00001675	5.75	0,001732
Arsen (sublimirt, in verworrenen Krystallen)	0,00000559	4.32	0,000602
Osmium (halbgeschmolzen)	0,00000657	2.18	0,000679
Ruthenium (halb geschmolzen, poröse)	0,00000963	2.81	0,000991
Palladium (geschmiedet, angelassen)	0,00001176	1.32	0,001189
Rhodium (halbgeschmolzen)	0,00000850	0.81	0,000858
Iridium (geschmolzen)	0,00000700	0.79	0,000708
Platin (geschmolzen)	0,00000899	0.78	0,000907
Platin-Iridium (geschmolzen) [3]	0,00000884	0.76	0,000892
Gold (geschmolzen)	0,00001443	0.88	0,001451
Silber (geschmolzen)	0,00001921	1.47	0,001936
Kupfer { gediegenes vom *Lac superior*	0,00001690	1.83	0,001708
Kupfer { künstliches	0,00001678	2.65	0,001698
Messing [4]	0,00001859	1.96	0,001879
Bronze [5]	0,00001782	2.04	0,001802

1) Nämlich $100\left(\alpha_{\vartheta = 40^\circ} + 10\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}\right)$.

2) Mittlere nach dem Winkel von 54° 44′ gegen die drei Axen des Krystalls.

3) Ir = 0,1. Metall des zu diesen Versuchen angewandten Dreifußes mit Schraube.

4) Kupfer = 71,5; Zink = 27,7; Zinn = 0,8; Blei = 0,5.

	$\vartheta = \infty$	$\Delta\vartheta$	0° bis 100° [1]
Nickel, reducirt durch Wasserstoff und comprimirt	0,00001279	0.71	0,001286
Kobalt, reducirt durch Wasserstoff und comprimirt	0,00001236	0.80	0,001244
Eisen, weiches, zu Elektromagneten angewandt	0,00001210	1.85	0,001228
Eisen, reducirt durch Wasserstoff und comprimirt	0,00001188	2.05	0,001206
Meteoreisen (von Caille)	0,00001095	1.75	0,001113
Gufsstahl (französ.) gehärtet	0,00001322	3.99	0,001362
Gufsstahl (französ.) angelassen	0,00001101	1.24	0,001118
Gufsstahl, engl. angelassen	0,00001095	1.52	0,001110
Gufseisen, graues	0,00001061	1.37	0,001075
Wismuth, krystallisirt (Rhomboëd. von 87° 40') Nach der Axe	0,00001621	2.09	0,001642
Wismuth, krystallisirt (Rhomboëd. von 87° 40') Normal zur Axe	0,00001208	3.11	0,001239
Wismuth, krystallisirt (Rhomboëd. von 87° 40') Mittl. Ausdehnung berechnet	0,00001346	2.77	0,001374
Antimon, krystallisirt (Rhomboëd. von 117 18') Nach der Axe	0,00001692	— 0.94	0,001683
Antimon, krystallisirt (Rhomboëd. von 117 18') Normal zur Axe	0,00000882	1.34	0,000895
Antimon, krystallisirt (Rhomboëd. von 117 18') Mittl. Ausdehnung berechnet	0,00001152	0.58	0,001158
Zinn von Malacca [2]	0,00002234	3.51	0,002269
Indium (geschmolzen)	0,00004170	42.38	0,004594
Blei (geschmolzen)	0,00002924	2.39	0,002948
Thallium (geschmolzen)	0,00003021	11.41	0,003135
Zink, destillirtes [2]	0,00002918	— 1.27	0,002905
Kadmium, destillirtes [2]	0,00003069	3.26	0,003102
Aluminium (geschmolzen)	0,00002313	2.29	0,002336
Magnesium (geschmolzen)	0,00002694	6.84	0,002762

1) Nämlich: $100\left(\alpha_{\vartheta=40^\circ} + 10\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}\right)$.

2) Comprimirtes Pulver.

IV. *Ueber ein neues Spectroskop nebst Beiträgen zur Spectralanalyse der Gestirne; von F. Zöllner.*

(Mitgetheilt aus den Berichten der Königl. Sächs. Gesellsch. d. W.)
Sitzung vom 6. Febr. 1869.

Die Spectralanalyse der Gestirne beginnt in neuester Zeit, abgesehen von ihren Aufschlüssen über die physische Beschaffenheit der Himmelskörper, in steigendem Maafse die Aufmerksamkeit nach einer andern, nicht minder interessanten Richtung hin in Anspruch zu nehmen. Es eröffnet sich nämlich die Aussicht mit Hülfe jener Methode den Einfluſs nachzuweisen, günstigen Falls sogar zu messen, welchen die in die Verbindungslinie der Erde und des beobachteten Gestirnes fallende Componente der relativen Bewegung beider Himmelskörper auf die Lage der Linien des betreffenden Spectrums ausübt.

Eine einfache Betrachtung zeigt, daſs Wirkungen, welche zwei getrennte Körper durch periodische Impulse von endlicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf einander ausüben, durch eine stetige Aenderung des Abstandes beider Körper modificirt werden müssen. Es ist das Verdienst Doppler's zuerst im Jahre 1841 die Nothwendigkeit dieses Einflusses erkannt zu haben [1]), obschon die Folgerungen, welche derselbe hieraus bezüglich der Farbe der Sterne ableitete, wegen Nichtberücksichtigung der unsichtbaren Theile des Spectrums als unrichtig bezeichnet werden müssen.

Für den Schall ist der erwähnte Einfluſs durch zahlreiche Versuche von Ballot, Mach u. A. als mit den Forderungen der Theorie übereinstimmend nachgewiesen worden.

Für das Licht ist es dagegen bis jetzt noch nicht mög-

1) Doppler, »Ueber das farbige Licht der Doppelsterne und einiger anderer Gestirne des Himmels.«
Abhandlungen der Böhm. Ges. d. W. Bd. II (1841 bis 1842) S. 465 bis 482.

lich gewesen, sicher nachweisbare Gröfsen jenes Einflusses durch Beobachtungen zu constatiren, weil selbst die kosmischen Bewegungen, welche uns als die gröfsten für diesen Zweck zur Verfügung stehen, im Vergleich zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes noch sehr kleine Gröfsen sind.

Die grofse Vervollkommnung jedoch, welche seit Entdeckung der Spectralanalyse die optischen Hülfsmittel zur Beobachtung des Spectrums erfahren haben, eröffnen dennoch die Aussicht, jenen Einfluſs an den Spectren der Gestirne nachzuweisen. Derselbe müfste sich der Theorie zufolge in einer kleinen Verschiebung der Spectrallinien äufsern, deren Quantität beispielsweise für die mittlere Geschwindigkeit der Erde von vier deutschen Meilen in der Secunde den zehnten Theil des Abstandes der beiden Natronlinien betragen würde. Diese Gröfse, welche sich in sehr einfacher Weise aus der Geschwindigkeit des Lichtes und der Undulationsdauer der den Natronlinien entsprechenden Strahlen ergiebt, ist erst ganz kürzlich wieder von J. C. Maxwell in Uebereinstimmung mit früheren Berechnungen von F. Eisenlohr [1]) u. A. abgeleitet worden.

Die zu beobachtende Gröfse der Verschiebung erscheint jedoch Maxwell so klein, dafs er seine hierauf bezüglichen Betrachtungen mit Rücksicht auf die bisher construirten Spectroskope und die Methode zur Positionbestimmung der Linien mit der Bemerkung schliefst: »*it cannot be determined by spectroscopic observations with our present instruments, and it need not be considered in the discussion of our observations.*« [2])

Nichtsdestoweniger hat Huggins in seiner neuesten Abhandlung, [3]) als deren integrirender Theil die oben erwähnten Untersuchungen Maxwell's abgedruckt sind, die Lösung des gedachten Problems durch Anwendung eines Spectroskops mit nicht weniger als fünf Prismen, von denen zwei

1) Heidelberger Verh. d. phys. med. Ges. Bd. 3, S. 190.
2) *Philos. Trans.* 1868, *p.* 532.
3) *Ibid. p.* 535.

Amici'sche mit zwei Flintglas- und drei Crownglasprismen sind, versucht.

Die durch eine so grofse Anzahl von Prismen bedingte Lichtschwächung gestattete jedoch nur die Beobachtung der hellsten Sterne. Huggins beschränkt sich sogar nur auf die Mittheilung seiner Resultate aus Beobachtungen am Sirius und glaubte hier eine geringe Verschiebung der Linie *F* im Vergleich mit der durch eine Geifsler'sche Röhre erzeugten hellen Wasserstofflinie gefunden zu haben. Die Richtung und Gröfse der Verschiebung würden auf eine Zunahme der Entfernung zwischen Erde und Sirius deuten, und zwar mit einer Geschwindigkeit von 41,1 engl. Meilen in der Secunde.

Eliminirt man die Componente der Erdbewegung, die zur Zeit der Beobachtung 12 engl. Meilen betrug, so würde sich für die Geschwindigkeit, mit welcher sich Sonne und Sirius von einander entfernen, die Gröfse von 29,4 englischen oder ungefähr 6,5 deutschen Meilen ergeben.

Huggins betrachtet diefs Resultat selber als ein noch mit grofser Unsicherheit behaftetes, eine Unsicherheit, welche theils durch die bereits erwähnte starke Lichtschwächung durch zahlreiche Prismen, theils durch die Schwierigkeit bedingt ist, die Coïncidenzen der *hellen* Linien irdischer Lichtquellen mit den analogen *dunklen* der Sternspectra zu vergleichen. Letztere haben zuweilen auch ein anderes Ansehen, sind z. B. am Rande verwaschen und von verschiedener Breite, wie diefs gerade bei der Linie *F* im Siriusspectrum der Fall ist.

Die wesentlichsten dieser Schwierigkeiten, welche sich bisher einer definitiven Lösung des fraglichen Problems entgegenstellten, glaube ich mit Erfolg durch eine neue Construction des Spectroskops überwunden zu haben, von der ich das erste Exemplar der Königl. Gesellschaft hier vorzulegen die Ehre habe.

Die Einrichtung ist im Wesentlichen folgende. Die durch einen Spalt oder eine Cylinderlinse erzeugte Lichtlinie befindet sich im Brennpunkte einer Linse, welche, wie

bei allen Spectroskopen, die zu zerstreuenden Strahlen zunächst parallel macht. Alsdann passiren die Strahlen zwei Amici'sche Prismensysteme *à vision directe*, welche ich in vorzüglicher Güte aus der optischen Werkstätte des Hrn. Merz in München erhalten habe.

Dieselben sind dergestalt nebeneinander befestigt, dafs jedes die eine Hälfte der aus dem Collimatorobjectiv tretenden Strahlenmasse hindurchläfst, jedoch so, dafs die brechenden Kanten auf entgegengesetzten Seiten liegen und hierdurch die gesammte Strahlenmasse in zwei Spectra von entgegengesetzter Richtung zerlegt wird. Das Objectiv des Beobachtungsfernrohres, welches die Strahlen wieder zu einem Bilde vereinigt, ist senkrecht zu den horizontal gelegenen brechenden Kanten der Prismen, wie beim Heliometer, zerschnitten und jede der beiden Hälften läfst sich sowohl parallel der Schnittlinie als auch senkrecht zu derselben mikrometrisch bewegen. Hierdurch ist man im Stande, sowohl die Linien des einen Spectrums successive mit denen des andern zur Coïncidenz zu bringen, als auch die beiden Spectra, anstatt sie zu superponiren, unmittelbar nebeneinander zu lagern, (so dafs sich das eine wie ein Nonius neben dem andern verschiebt), oder nur partiell zu superponiren. — Durch diese Construction ist nicht allein das empfindliche Princip der doppelten Bilder zur Bestimmung irgend welcher Lagenveränderung der Spectrallinien verwerthet, sondern *jede solche Veränderung ist auch verdoppelt,* indem sich der Einfluſs derselben bei beiden Spectren im entgegengesetzten Sinne äufsert.

Das Princip der *Reversion der Spectra*, welches dem beschriebenen Instrumente zu Grunde liegt, weshalb ich mir für dasselbe den Namen

»*Reversionsspectroskop*«

vorzuschlagen erlaube, läfst sich auch ohne Benutzung Amici'scher Prismensysteme zur Anwendung bringen. Man braucht nur den einen Theil der aus einem gewöhnlichen Prisma tretenden Strahlenmasse durch Reflexion mit Spiegel oder Prisma umzukehren und dann die gesammte Strahlen-

masse ganz wie oben durch ein mit zerschnittenem Objective versehenes Fernrohr zu beobachten. Das Princip macht ferner die gleichzeitige Einführung künstlicher Lichtquellen zur Untersuchung geringer Aenderungen der Brechbarkeit vollkommen entbehrlich und gestattet die Wahrnehmung und Messung jener Aenderungen durch die Lagenveränderung *vollkommen gleichartiger* Objecte.

Die Messungsreihen, welche sowohl an den dunklen *D* Linien des Sonnenspectrums als auch an den hellen Natronlinien einer mit Kochsalz imprägnirten Kerzenflamme ausgeführt wurden, und die ich mir zur Beurtheilung der Leistungsfähigkeit des Instrumentes hier beizufügen erlaube, berechtigen zu der Hoffnung, dafs es mit Hülfe dieses Spectroskopes gelingen werde, den Einfluſs der Erdbewegung nicht allein wahrzunehmen, sondern auch quantitativ mit solcher Genauigkeit zu bestimmen, als zu einer vorläufigen Controle der theoretischen Folgerungen wünschenswerth erscheint.

Die angeführten Zahlen bedeuten Theile der Mikrometerschraube und beziehen sich auf den Abstand der beiden Natronlinien:

Natronflamme	Sonne
49,5	49,5
50,5	51,5
53,0	48,1
49,5	48,9
Mittel: $50{,}6 \pm 0{,}6$	Mittel: $49{,}6 \pm 0{,}5$.

Bei der folgenden Beobachtungsreihe hatte das Reversionsspectroskop sowohl eine andere Mikrometerschraube, mit etwas gröberem Gewinde, als auch zwei andere Prismensysteme erhalten, deren Dispersion in der Gegend der Natronlinie 1,77 mal gröfser ist als diejenige der zu den obigen Messungen benutzten Systeme. Ebenso waren hierbei die früher achromatischen Objective des Collimators und des Beobachtungsfernrohres durch unachromatische ersetzt, wodurch nicht nur nichts an Schärfe der Bilder verloren ging, sondern, wie beabsichtigt, durch Vermehrung der Lichtstärke an Klarheit und Deutlichkeit gewonnen wurde.

Sonne

Theile d. Schraube	Abw. v. Mittel
67,1	— 0,8
69,4	+ 1,5
68,4	+ 0,5
67,9	0,0
66,6	— 1,3
66,1	— 1,8
68,2	+ 0,3
68,0	+ 0,1
69,6	+ 1,7
Mittel: 67,9 ± 0,3.	

Es wäre hiernach der Abstand der beiden *D* Linien mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\frac{1}{226}$ dieser Gröfse genau bestimmt. Nach dem oben Mitgetheilten wird aber durch eine Veränderung des Abstandes zwischen Lichtquelle und Spectroskop mit einer Geschwindigkeit von vier Meilen in der Secunde eine gegenseitige Verschiebung der Linien beider Spectra im Betrage von $\frac{1}{5}$ jenes Abstandes bewirkt, eine Gröfse, die also etwa 40mal gröfser als der oben für das Mittel aus neun Ablesungen gefundene wahrscheinliche Fehler ist.

Läfst sich daher bei Beobachtung der Spectra der Sterne eine hinreichende Lichtmenge anwenden, so wird sich auf dem angegebenen Wege definitiv entscheiden lassen, ob die erwartete Verschiebung der Spectrallinien eintritt oder nicht. In Bezug auf die erforderliche Lichtstärke erlaube ich mir zu bemerken, dafs mir für diese Beobachtungen eine nichtachromatische Linse [1]) von 1 Par. Fufs Durchmesser und 6 Fufs Brennweite zur Verfügung steht, deren Strahlenkegel einige Zoll vor seinem Vereinigungspunkt durch einen passenden Concav-Meniscus von Flintglas aufgefangen und so von sphärischer und chromatischer Abweichung möglichst befreit auf den Spalt des Spectroskops geleitet wird. Ich glaube hier besonders darauf hinweisen zu müssen, dafs bei

1) In der optischen Werkstätte von Hrn. H. Schröder in Hamburg angefertigt.

Anwendung eines Spaltes die Achromasie des optischen Bildes für die Beobachtung seines Spectrums, namentlich einzelner Theile desselben, unwesentlich ist und daher die hier angedeutete Construction vor derjenigen mit lichtstarken Achromaten den Vorzug bedeutend gröfserer Wohlfeilheit beanspruchen dürfte. Selbstverständlich wird man in denjenigen Fällen auf diesen Vortheil verzichten müssen, wo es sich, wie z. B. bei Doppelsternen, um möglichst scharfe Trennung der zu untersuchenden Objecte handelt.

Es mag mir schliefslich noch gestattet seyn, einige Bemerkungen über Probleme und Methoden mitzutheilen, welche sich auf Spectralbeobachtungen an der Sonne beziehen und mich gegenwärtig beschäftigen.

Die Sonne besitzt eine Rotationsgeschwindigkeit, vermöge deren sich ein Punkt ihres Aequators mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 0,25 deutschen Meile bewegt. Erzeugt man daher mit Hülfe eines Heliometers oder auf anderem Wege ein Doppelbild von der Sonne und bringt durch passende Stellung zwei Punkte der Aequatorialränder zur Berührung, so gränzen an der Berührungsstelle Theile der Sonnenoberfläche an einander, von denen sich die einen mit einer Geschwindigkeit von der angegebenen Gröfse uns nähern, die andern mit derselben Geschwindigkeit sich von uns entfernen. Hierdurch entsteht eine Geschwindigkeitsdifferenz der sich berührenden Theile in der Richtung der Gesichtslinie von etwa einer halben deutschen Meile. Dem Obigen zufolge würde eine solche Bewegungsgröfse eine Lagenveränderung der Natronlinie bewirken, welche dem 80sten Theile ihres Abstandes entspräche. Gelingt es daher durch Combination einer genügenden Anzahl von Prismen eine solche Gröfse wahrzunehmen resp. zu messen, so braucht man nur die Mitte des Spaltes in die Vorbildungslinie der beiden Mittelpunkte der sich tangirenden Sonnenbilder zu bringen, um alsdann die beiden Spectra der sich berührenden Sonnenränder im Gesichtsfelde des Spectroskopes dicht nebeneinander zu sehen und so unter den günstigsten Verhältnissen die fragliche Verschiebung zu beob-

achten. Auf diese Weise liefse sich dann die Lage des Sonnenäquators und, im Fall der Ausführbarkeit von Messungen, die Rotationsgeschwindigkeit in verschiedenen heliographischen Breiten bestimmen, was mit Rücksicht auf die in neuester Zeit über diesen Punkt ausgesprochenen Ansichten von gröfstem Interesse seyn würde.

Aber auch abgesehen von einer quantitativen Bestimmung des fraglichen Phänomens würde durch einen selbst nur qualitativen Nachweis desselben ein einfaches Mittel gefunden seyn, *sämmtliche Linien, welche durch Absorption in der Erdatmosphäre im Sonnenspectrum entstanden sind, von denjenigen zu trennen, welche der Sonnenatmosphäre ihren Ursprung verdanken*, indem sich die gedachte Verschiebung offenbar nur auf die letzteren erstrecken kann.

Ein anderer Gegenstand der spectralanalytischen Untersuchung des Sonnenkörpers sind die Protuberanzen. Bekanntlich ist es zuerst Lockyer und Janfsen gelungen, das Spectrum dieser Gebilde, welches in drei hellen Linien besteht, unabhängig von einer totalen Sonnenfinsternifs zu beobachten.

Gegenwärtig ist man von verschiedenen Seiten her aufs Eifrigste bemüht, Methoden ausfindig zu machen, welche es gestatten, nicht nur jene Linien, sondern auch die ganze Gestalt der Protuberanzen gleichzeitig zu beobachten.

Die Länge der hellen Linien entspricht der Gröfse der in die Richtung des Spaltes fallenden Dimension der betreffenden Protuberanz. Bringt man daher den Spalt successive in verschiedene Richtungen, so dafs er die Protuberanz in ebenso vielen Lagen schneidet, so ist man im Stande die Form des beobachteten Gebildes zu construiren, wie diefs bereits Lockyer gethan hat. Hierauf gestützt schlägt Janfsen die Construction eines rotirenden Spectroskopes vor, um so bei hinreichender Schnelligkeit der Rotation mittelst der Dauer des Lichteindruckes die Gestalt der ganzen Protuberanz mit einem Male zu überblicken.

Abgesehen von den mechanischen Schwierigkeiten eines solchen rotirenden Spectroskopes, bei welchem die eine der

drei hellen Protuberanzlinien genau in der Rotationsaxe liegen müfste, liefse sich der beabsichtigte Zweck einfacher und zugleich vollkommener durch Oscillation des Spaltes senkrecht zu seiner Richtung erreichen. Man würde hierdurch im Stande seyn, dieselbe Protuberanz gleichzeitig in drei verschieden gefärbten Bildern zu beobachten, entsprechend den drei verschiedenen Linien ihres Spectrums.

Bei diesen Methoden mit beweglichem Spalt wird jedoch der Helligkeitsunterschied, durch welchen sich die Protuberanz vom Grunde abhebt, nach Maafsgabe des vom Spalt zurückgelegten Weges, beträchtlich abgeschwächt, namentlich würde bei dem rotirenden Spectroskop die Helligkeit der Protuberanz selber von dem Rotationscentrum aus nach dem Rande hin abgeschwächt und dadurch die Beobachtung der natürlichen Helligkeitsverhältnisse des Gebildes vereitelt werden.

Aus diesem Grunde beabsichtige ich eine andere, sehr einfache Methode zur Erreichung des fraglichen Zieles in Anwendung zu bringen, von deren praktischer Ausführbarkeit ich mich bereits durch unten näher zu beschreibende Versuche an irdischen Lichtquellen überzeugt habe. Die Principien, auf denen diese Methode beruht, sind folgende:

1. Die scheinbare Helligkeit (Glanz, *claritas visa* [1]) eines Protuberanzstreifens ist unabhängig von der Oeffnung des Spaltes, unter der Voraussetzung, dafs dieselbe auf der Netzhaut stets eine wahrnehmbare Breite behalte.

2. Die Helligkeit des superponirten Spectrums wächst proportional der Spaltbreite.

3. Bei oscillirendem oder rotirendem Spalte bleibt die Helligkeit des superponirten Spectrums unverändert, diejenige des durch die Permanenz des Lichteindruckes entstandenen Protuberanzbildes dagegen nimmt nach einem Gesetze ab, welches von der Zahl und Dauer der in der Zeiteinheit stattfindenden Reizungen der betreffenden Netzhautstelle und von der Brechbarkeit des beobachteten Protuberanzstreifens abhängt.

1) *Lambert, Photometria etc.* §§. 36 *u.* 37.

Nimmt man der Einfachheit halber an, die ganze Fläche, über welche sich der Spalt bei seiner Rotation oder Oscillation bewegte, wäre von der Protuberanz erfüllt, und setzt voraus, die Intensität des entstehenden Nachbildes wäre umgekehrt proportional jener Fläche (entsprechend einer gleichmäfsigen Ausbreitung des durch den *ruhenden* Spalt gehenden Lichtes über jene Fläche), so würde, unter Annahme der obigen drei Sätze, das Intensitätsverhältnifs zwischen Grund und Protuberanz dasselbe bleiben, mag man

Erstens, durch *Oscillation* des Spaltes die Helligkeit des Protuberanzgebildes herabsetzen und hierdurch die Helligkeit des superponirten Spectrums oder Grundes (nach 2) unverändert lassen

oder mag man

Zweitens, *den ruhenden* Spalt so weit öffnen, dafs sich seine Oeffnung gerade über den Raum ausdehnt, über welchen sich im ersten Falle die Oscillation erstreckte. Hierdurch bleibt (nach 1) die scheinbare Helligkeit der Protuberanz unverändert, die des Grundes wird aber in demselben Verhältnifs gesteigert, wie sie vorher bei constantem Grunde abgeschwächt wurde.

Man würde daher unter den gemachten Voraussetzungen das beabsichtigte Ziel viel einfacher auf dem zweiten Wege erreichen, wenn man stets dafür Sorge trüge, dafs, der Blendung wegen, das intensive Licht des eigentlichen Sonnenkörpers nicht in den Spalt dringt.

Der Spalt brauchte dann nur gerade so weit geöffnet zu werden, dafs die Protuberanz oder ein Theil derselben in der Oeffnung erschiene. Durch polarisirende oder absorbirende Medien, welche vor das Ocular gesetzt werden, wird für eine zweckmäfsige Abschwächung des ganzen Gesichtsfeldes gesorgt werden müssen, um das Intensitätsverhältnifs zwischen Protuberanz und superponirtem Spectrum für die Empfindung möglichst stark hervortreten zu lassen.

Durch die Betrachtungen geleitet habe ich versucht, die Bedingungen, unter denen die Protuberanzen sichtbar sind, mit Hülfe irdischer Lichtquellen zu realisiren, um auf diese

Weise beide Methoden zu prüfen und mich von ihrer practischen Anwendbarkeit zu überzeugen. Zum besseren Verständnifs der beschriebenen Versuche seyen zuerst folgende Bemerkungen vorausgeschickt.

Der Grund, weshalb die Protuberanzen nicht unter gewöhnlichen Verhältnissen bei Abblendung des intensiven Sonnenbildes am Rande desselben sichtbar sind, liegt in den das Bild der Protuberanz überdeckenden, stark beleuchteten Theilchen unserer Atmosphäre. Bei einer totalen Sonnenfinsternifs wird dieses superponirte Licht so beträchtlich abgeschwächt, dafs sich alsdann die intensiv leuchtenden Protuberanzen von den beleuchteten Theilen der Corona der verfinsterten Sonne abheben. Von der Gröfse der hierzu erforderlichen Abschwächung des diffusen Lichtes unserer Atmosphäre kann man sich ungefähr einen Begriff machen, wenn man die mittlere Beleuchtung der Atmosphäre bei einer totalen Sonnenfinsternifs gleich derjenigen bei mittlerem Vollmonde annimmt. Nach meinen photometrischen Messungen [1]) ist diese Beleuchtung 618000mal schwächer als die durch die Sonne hervorgebrachte; in einem ähnlichen Verhältnisse müfste daher auch die auswählende Absorption gefärbter Medien bezüglich des homogenen Lichtes der Protuberanzen stehen, wollte man, — wie dieſs gegenwärtig von verschiedenen Seiten versucht wird — auf diesem Wege, ohne Dispersion, die Protuberanzen sichtbar machen.

Dagegen beruht die Möglichkeit, dieses Ziel mit Hülfe des Prismas durch Zerstreuung des superponirten atmosphärischen Lichtes hervorzubringen, wesentlich auf dem Umstande, dafs dieses Licht aus Strahlen aller Brechbarkeiten, jenes der Protuberanzen jedoch nur aus drei homogenen Strahlengattungen zusammengesetzt ist.

Die Superposition einer nicht homogenen Lichtmasse über einen mit homogenem Lichte leuchtenden und von scharfen Umrissen begränzten Körper habe ich nun künstlich in folgender Weise bewirkt.

Der Docht einer Alkoholflamme wurde mit Chlornatrium

1) Photometrische Untersuchungen etc. S. 105 ff. Leipzig 1865.

und Chlorlithium imprägnirt. In einem Abstande von 18 Fuſs vor dieser Flamme wurde unter einem Winkel von 45° gegen die Beobachtungsrichtung eine Spiegelglasplatte so aufgestellt, daſs das reflectirte Bild einer seitlich befindlichen Petroleumflamme die schwach leuchtende Alkoholflamme bedeckte und durch ihre bedeutend gröſsere Intensität dieselbe vollkommen unsichtbar machte. Etwa in der Entfernung eines Fuſses vor der reflectirenden Glasplatte befand sich eine kleine Linse von 6 Zoll Brennweite, welche ein kleines Bild der Alkoholflamme auf den Spalt des Spectroskops warf. Der letztere war am Ende einer 10 Zoll langen Feder befestigt, durch welche er, aus seiner Gleichgewichtslage entfernt und dann sich selbst überlassen, etwa fünf Minuten hindurch in Oscillationen von hinreichender Amplitude versetzt werden konnte.

Zunächst wurde nun die Breite der Spaltöffnung so weit verringert, daſs bei ruhendem Spalt die Doppellinie *D* und verhältnismäſsig schwach, auch die Lithiumlinie scharf begränzt im Felde erschienen.

Sobald der Spalt in Oscillation versetzt wurde, verwandelten sich diese Linien in scharfe Bilder der Alkoholflamme, von denen sich die beiden Natronbilder etwa bis zur Hälfte deckten. Die scheinbare Helligkeit dieser drei Bilder war im Vergleich zu derjenigen der hellen Linien beträchtlich kleiner und in Folge dessen auch ihre Abhebung von dem diffus erleuchteten Spectralgrunde in demselben Verhältniſs geringer als die der Linien bei ruhendem Spalt.

Als ich nun die zweite der oben vorgeschlagenen Methoden in Anwendung brachte und den ruhenden Spalt so weit öffnete, daſs eben noch das Bildchen der Alkoholflamme von der rechteckigen Spaltöffnung umgränzt wurde, war ich überrascht durch die bei Weitem gröſsere Schönheit und Deutlichkeit, mit welcher sich die Flammenbilder von dem diffus erleuchteten Spectralgrunde abhoben.

Es scheint daher die oben bei der theoretischen Erörterung nach einem einfachen Gesetze angenommene Abschwächung der scheinbaren Helligkeit der Protuberanz durch den

oscillirenden Spalt, zu Gunsten der zuletzt angewandten Methode, eine beträchtlich stärkere zu seyn.

Ich bemerke hierbei, dafs zu diesem Versuche nur *eins* der oben erwähnten neueren Prismen von mir angewandt wurde. Es ist aber klar, dafs mit zunehmender Dispersion die Abschwächung des superponirten, nicht homogenen Lichtes beliebig gesteigert werden kann.

Der Anwendbarkeit dieser Methode auf die Protuberanzen der Sonne steht, wie man sieht, principiell keine Schwierigkeit im Wege.[1]) Das praktische Gelingen ist jedoch, bei dem gegebenen Intensitätsverhältnifs des homogenen Protuberanz- und superponirten Atmosphären-Lichtes, wesentlich davon abhängig, ob eine für dieses Verhältnifs hinreichend starke Zerstreuung des Lichtes erzielt werden kann. Wenn es jedoch erlaubt ist, von der Intensität und Deutlichkeit, mit welcher die Linien der Protuberanzen erscheinen, namentlich die mittelste, — wovon ich mich durch eigene Anschauung am 24. December des vergangenen Jahres auf der Sternwarte zu Berlin überzeugt habe, — auf eine sehr bedeutende relative Helligkeit der Protuberanzen zu schliefsen, so dürften die mir gegenwärtig durch den Besitz von *vier* vorzüglichen Prismensystemen zur Verfügung stehenden Mittel wohl ausreichend seyn, um das Problem der Sichtbarkeit der Protuberanzen auf dem hier vorgeschlagenen Wege befriedigend zu lösen.

Leipzig im Februar 1869.

1) Wegen noch nicht vollendeter Aufstellung der erforderlichen Instrumente habe ich bis jetzt auf eine eigene Prüfung dieser Methode an der Sonne verzichten müssen.

V. *Ueber die Wärme der Sterne; von Hrn. William Huggins.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus d. *Proc. of the Roy. Soc.* 1869, No. 109.)

Im Sommer 1866 kam mir der Gedanke, dafs die Wärme, welche die Erde von den Sternen empfängt, leichter zu entdecken seyn möchte als die vom Monde reflectirte Sonnenwärme. Hr. Becker (im Geschäft der HH. Elliott Brothers) verfertigte für mich mehre Thermosäulen und ein sehr empfindliches Galvanometer. Gegen Ende dieses Jahres und zu Anfange von 1867 machte ich damit viele Beobachtungen an dem Monde und an drei oder vier Fixsternen. Es gelang mir zuverlässige Anzeigen von der Sternenwärme beim *Sirius*, *Pollux* und *Regulus* zu erhalten, war aber nicht im Stande sie irgendwie quantitativ zu bestimmen.

Ich hatte die Absicht, diese Beobachtungen zu vervollständigen und auf andere Sterne auszudehnen; da ich indefs nicht hoffen kann, sie in einigen Monaten wieder aufzunehmen, so wage ich es, die Beobachtungen in ihrer gegenwärtigen, unvollkommenen Gestalt vorzulegen.

Es wurde ein astatisches Galvanometer angewandt, über dessen oberer Nadel ein kleiner Hohlspiegel befestigt war, welches das Bild einer Lampenflamme auf eine entfernte Scale warf. Gewöhnlich zog ich es jedoch vor, die Nadel direct mittelst einer Linse zu beobachten, die so gestellt war, dafs die Abtheilungen des Limbus vergröfsert wurden, und leicht aus einiger Entfernung vom Instrument abgelesen werden konnten. Durch eine von Zeit zu Zeit unternommene sehr sorgfältige Abgleichung der Magnetkräfte beider Nadeln wurde die Empfindlichkeit des Instruments so grofs wie möglich gemacht; und dieselbe wurde dadurch länger conservirt, dafs man die Nadeln, wenn das Instrument nicht gebraucht ward, winkelrecht gegen den magne-

tischen Meridian stellte. Die grofse Empfindlichkeit dieses Instruments zeigte sich dadurch, dafs die Nadeln um 90° gedreht wurden, wenn man zwei Stücke von verschiedenen Kupferdrähten zwischen Finger und Daumen erwärmte. Für Sterne, deren Bilder im Fernrohr Lichtpunkte darstellen, bestanden die Thermosäulen aus einem oder zwei Elementenpaaren; für den Mond wurde eine Säule aus 24 Elementenpaaren angewandt. Zu einigen der letzten Versuche diente eine Säule, deren Elemente aus Legirungen von Wismuth und Antimon bestanden.

Die Thermosäule war verknüpft mit einem Fernrohr von achtzölliger Apertur. Ich glaube, dafs einige der Wärmestrahlen nicht durch das Glas gehen, allein die gleichförmigere Temperatur der Luft innerhalb eines Fernrohrs und einige andere Umstände machen die Schwierigkeit, die Säule vor fremden Einflüssen zu schützen, weniger grofs als bei Anwendung eines Spiegelteleskops.

Die Thermosäule *a* (Taf. I, Fig. 6) befand sich innerhalb einer Pappröhre *b*, welche von einer viel gröfseren aus braunem Papier gebildeten Röhre *c* umgeben war. Der Raum zwischen beiden Röhren war mit Baumwolle ausgefüllt. Etwa fünf Zoll vor der Säule war eine Glasplatte *e* angebracht, um jegliche Wärme aufzufangen, welche von der Innenseite des Fernrohrs ausstrahlen möchte. Diese Glasplatte war geschützt durch eine doppelte Pappröhre, deren innere (*d*) ungefähr einen halben Zoll im Durchmesser hielt. Die Rückseite der Säule war in ähnlicher Weise durch eine Glasplatte (*g*) geschützt. Die kleine innere Röhre (*h*) jenseits der Platte war mit Baumwolle verstopft, welche fortgenommen wurde, wenn es nöthig war die Rückseite der Säule zu erwärmen, was dadurch geschah, dafs man die strahlende Wärme einer Kerzenflamme durch die Röhre auf die Säule leitete. Der Apparat war etwa zwei Zoll entfernt gehalten von der Messingröhre, durch welche er an dem Fernrohr befestigt wurde, mittelst drei Holzstücke (*i*), um so viel wie möglich jede leitende Verbindung mit dem Körper des Fernrohrs zu verhüten.

Das Galvanometer, welches in einiger Entfernung aufgestellt war, um es gegen den Einfluſs der eisernen Theile des Fernrohrs zu schützen, war mit der Säule verbunden durch Drähte, die mit Guttapercha überzogen, dann noch in Baumwolle eingehüllt und mit Streifen von Packpapier umwickelt waren. Die Verbindungsschrauben des Galvanometers waren umschlossen von kleinen mit Baumwolle gefüllten Cylindern aus Guttapercha. Diese Vorsichtsmaaſsregeln waren nöthig, da die Annäherung der Hand an eine der Verbindungsschrauben und selbst das Eindringen kälterer Luft in das Observatorium hinreichten, eine Ablenkung der Nadel zu bewirken gröſser als die von den Sternen zu erwartende.

Der Apparat war in solcher Weise mit dem Fernrohr verknüpft, daſs die Oberfläche der Thermosäule sich im Brennpunkte des Objectivs befand. Er blieb stunden-, ja zuweilen tagelang mit dem Fernrohr verknüpft, während die Drähte mit dem Galvanometer verbunden waren, bis sich die Wärme in dem Apparat, welcher die Säule enthielt, gleichmäſsig verbreitet hatte, und die Nadel auf Null stand oder andauernd um einen Grad oder zwei von Null abwich.

Bei Anstellung von Beobachtungen wurde die Klappe der Kuppel geöffnet und das Fernrohr mittelst eines Suchers auf einen Theil des Himmels gerichtet, der dem zu untersuchenden Sterne nahe war, aber keine helle Sterne enthielt. In diesem Zustand wurde die Nadel beobachtet und, wenn sie innerhalb vier oder fünf Minuten keine Ablenkung zeigte, das Fernrohr mittelst des Suchers um die geringe Gröſse gedreht, welche nöthig war, um das Bild des Sterns genau auf die Vorderseite der Säule zu bringen, was durch die Lage des Sterns im Sucher ermittelt werden konnte. Das Bild des Sterns wurde durch ein mit dem Fernrohr verbundenes Uhrwerk auf der Säule festgehalten und dann die Nadel fünf Minuten oder länger beobachtet; fast immer begann die Nadel sich zu bewegen, so wie das Bild des Sterns auf die Säule fiel. Nun wurde das Fern-

rohr gedreht, so dafs es wieder auf den Himmel neben den Stern gerichtet war; und insgemein begann die Nadel nach einer Minute oder zwei in ihre ursprüngliche Lage zurückzukehren.

In ähnlicher Weise wurden an einem selben Stern 12 bis 20 Beobachtungen gemacht, und diese Beobachtungen in anderen Nächten wiederholt.

Am *Sirius* gab das Mittel der nicht sehr von einander abweichenden Beobachtungen eine Ablenkung der Nadel von 2°. — Die Beobachtungen an *Pollux* gaben $1\frac{1}{2}$°. — *Castor* gab keine Ablenkung. — *Regulus* gab eine Ablenkung von 3°. Bei einer Beobachtung am *Arcturus* wich die Nadel in funfzehn Minuten 3° ab.

Am *Vollmond* stimmten die Beobachtungen nicht überein. In einer Nacht zeigte sich eine merkliche Wirkung auf die Nadel, in anderen dagegen war sie äufserst gering, und nicht gleichförmig genug, um zuverlässig zu seyn.

Bemerkenswerth ist, dafs zu verschiedenen Zeiten anomale Anzeigen beobachtet wurden, deren Ursache sich nicht ermitteln liefs.

Die Resultate sind nicht streng vergleichbar, da es ungewifs ist, ob die Empfindlichkeit des Galvanometers bei allen Beobachtungen dieselbe war.

Streng vergleichbare Beobachtungen über die Wärme der Sterne würden Werth haben, da sie in Verbindung mit denen der Spectra des Lichts derselben uns helfen würden den Zustand der Materie zu bestimmen, von welcher in den verschiedenen Sternen das Licht ausgesandt wird.

VI. *Neue Beobachtungen über das Hydrogenium* [1]*; von Th. Graham.*

(*Compt. rend. T. LXVIII, p.* 1511.)

Gestützt auf die Verlängerung, welche ein Palladiumdraht durch Einsaugung von Wasserstoff erleidet, schlofs ich, dafs die Dichtigkeit des Hydrogeniums etwas unter zwei liege. Allein, wie man sich erinnern wird, läfst sich aus denselben experimentellen Daten mit eben so vieler Wahrscheinlichkeit eine andere Zahl ableiten, die nur halb so grofs ist.

Dieses doppelte Resultat ist Folge des sonderbaren Phänomens, dafs sich der Palladiumdraht bei Austreibung des Wasserstoffs bleibend verkürzt. So in einem der beschriebenen Versuche, wo der Draht 609^{mm},14 lang war, erreichte er durch Aufnahme des Wasserstoffs die Länge von 618^{mm},92, und verkürzte sich nach Austreibung des Gases auf 599^{mm},44. Die Verlängerung betrug also 9^{mm},78 und die Verkürzung fast eben so viel, 9^{mm},7, was im Ganzen eine Längendifferenz von 19^{mm},48 ausmacht. Nun ist es keineswegs unmöglich, dafs das dem Draht durch den Wasserstoff hinzugefügte Volum durch die Verlängerung und Verkürzung zusammengenommen repräsentirt wird, und nicht durch die Verlängerung allein, wie bisher angenommen ward. Es genügt dazu die Annahme, dafs die Palladiummoleküle sich bei der ersten Absorption des Hydrogeniums zusammenziehen und dafs sie nicht dessen Austreibung abwarten, um sich einander zu nähern. In der That die Rückkehr der Moleküle des Palladiumdrahts (die im Sinne der Länge desselben sich in einem extremen Spannungszustand befinden) zur normalen Lage kann eben so gut im Act der Absorption des Hydrogeniums geschehen, als während der Austreibung desselben. Es ist sogar wahrscheinlicher, dafs die Bewegung der Pal-

1) Die älteren Beobachtungen finden sich in diesen Annalen Bd. 136, S. 317. P.

ladiumtheilchen bedingt wird durch den ersten Eintritt des Wasserstoffs. Man wird also annehmen, das Hydrogenium erfülle ein doppelt so grofses Volum als ihm früher beigelegt wurde, wodurch dann die Dichtigkeit desselben auf die Hälfte zurückkommt. Bei dem erwähnten Versuche stiege das Volum des Wasserstoffs in der Legirung von 4,68 auf 9,36 Proc. und die Dichtigkeit desselben sänke von 1,708 auf 0,854, nach der neuen Angabe. In einer, gleichfalls in der früheren Abhandlung angegebenen Reihe von vier Versuchen mit demselben Draht war die Summe der Verkürzungen etwas gröfser als die Summe der Verlängerungen, indem die erstere $23^{mm},99$ und die letztere $21^{mm},38$ betrug. Ihre Gesammtheit würde eine noch gröfsere Reduction in der Dichte des Hydrogeniums rechtfertigen und sie auf die Zahl 0,8051 herabbringen.

Es ist jedoch zu bemerken, dafs die erste Hydrogenisirung eines Palladiumdrahts immer die gleichförmigsten Resultate zu liefern scheint. Die darauf folgende Austreibung des Wasserstoffs durch Hitze schadet dem Draht immer mehr oder weniger und stört wahrscheinlich die Regelmäfsigkeit seiner Ausdehnung in verschiedenen Richtungen. Die Gleichheit der Ausdehnung und Zusammenziehung scheint auch eine absolute Gewifsheit bei einem ersten Versuche zu seyn. Es ist ein sonderbares Molecularphänomen, dessen ganze Tragweite wir noch nicht abzusehen vermögen. Als Beispiel diene ein anderer Versuch mit einem Draht von reinem Palladium. Dieser Draht, welcher neu war, empfing eine volle Ladung Wasserstoff, nämlich $956^{vol},3$, vergröfserte dadurch seine Länge von $609^{mm},585$ auf $619^{mm},354$. Die Verlängerung betrug also $9^{mm},769$. Nach der Austreibung des Wasserstoffs maafs der Draht nur $600^{mm},115$, hatte sich also gegen seine ursprüngliche Länge um $9^{mm},470$ verkürzt. Verlängerung und Verkürzung sind also in diesem Fall bis auf $0^{mm},3$ gleich. Die beiden Veränderungen betragen zusammen $19^{mm},239$, welche Summe als die Verlängerung betrachtet werden kann, welche der Draht durch Zusatz des Wasserstoffs erlitt. Sie entspricht einer linearen Ausdeh-

nung von 3,205 Proc., und einer kubischen von 9,827 Proc. Der Zusammensatz des Drahts ist also folgender:

Palladium	100,000	90,895
Wasserstoff	9,827	9,105.

Die Dichte des Palladiums war 12,3, das Gewicht des Drahts $1^{grm},554$ und das Volum desselben $0^{cc},126$. Das Volum des eingesaugten Wasserstoffs betrug $120^{cc},5$. Das Gewicht desselben wäre $0^{grm},0108$ und das Volum des Hydrogeniums $0^{cc},012382$

(100 : 9,827 : 0,126 : 0,01238).

Die Dichte des Hydrogeniums ist also:

$$\frac{0,0108}{0,01238} = 0,872$$

was dem vorhergehenden Resultat sehr nahe kommt. Berechnet nach der alten Methode, gäbe der zweite Versuch eine Dichte von 1,708.

In der früheren Abhandlung wurde beiläufig gesagt, dafs auch das mit Silber legirte Palladium Wasserstoff einsauge. Diese Eigenschaft wurde seitdem bei den Palladiumlegirungen im Allgemeinen bestätigt gefunden, sobald das zweite Metall nicht viel über die Hälfte des Gemisches hinausging. Alle diese Legirungen erleiden bei Absorption des Wasserstoffs eine Ausdehnung. Mit Interesse beobachtete ich, dafs die Ausdehnung gröfser war als beim reinen Palladium, bei Aufnahme einer gleichen Menge Wasserstoff ungefähr doppelt so grofs, und dafs, nach Austreibung des Wasserstoffs durch Hitze, die Legirung auf ihre ursprüngliche Länge zurückkam, ohne weitere Verkürzung des Drahts. Der in Verlegenheit setzende Zusammenzug des Palladiums war also verschwunden.

Die HH. Matthey und Sellon hatten die Güte, sich für mich mit der Darstellung der angewandten Legirungen zu befassen. Sie bedienten sich, wenn die Proportion des Palladiums bedeutend war, des Ofens von Hrn. H. Sainte-Claire Deville, in welchem Leuchtgas mit Sauerstoff verbrannt wird, oder, wenn die Metalle einer mäfsigen Hitze wichen, eines Coke-Ofens. Allemal wenn die Legirung

es gestattete, zog man sie zu Draht und wenn sie nicht geschmeidig genug dazu war, so walzte man sie zu einem dünnen Bande aus. Die durch die Aufnahme des Wasserstoffs bewirkte Verlängerung wurde ermittelt, indem man den über einer Skale ausgespannten Draht oder Streifen maafs, wie bei den früheren Versuchen.

1. *Palladium, Platin und Hydrogenium.* — Durch Zusammenschmelzen von Palladium mit Platin wurde eine Legirung erhalten, die (zufolge der Analyse) aus 76,03 Thl. des ersteren und 23,97 Thl. des letzteren bestand. Diese Legirung war sehr schmiedbar und sehr geschmeidig. Ihre Dichte betrug 12,64. Wie das reine Palladium absorbirte sie den an ihrer Oberfläche in der sauren Flüssigkeit des Voltameters entwickelten Wasserstoff mit Begierde.

Ein Draht von $601^{mm},845$ erreichte eine Länge von $618^{mm},288$ nachdem er $701^{vol},9$ Wasserstoffgas, gemessen bei 0^{0} C. und $0^{m},76$, absorbirt hatte. Die Zahlen erweisen eine lineare Verlängerung von $16^{mm},443$ oder 2,732 Proc. und eine kubische von $8^{vol},423$ Proc. Das Product stellt sich demnach so:

	In Volumen		
feste Metalle	100,000	oder	92,225
Wasserstoff	8,423	»	7,775
	108,423		100,000.

Angenommen, wie früher, dafs sich die Metalle ohne Verdichtung vereinigen, sind die Elemente zur Berechnung der Dichtigkeit des Hydrogeniums folgende:

Ursprüngl. Gewicht des Drahts . . .	$4^{grm},722$
Ursprüngl. Volum desselben	$0^{cc},373$
Volum d. ausgetriebenen Wasserstoffs	$264^{cc},5$
Gewicht desselben (berechnet) . . .	$0^{grm},0,237.$

Das Volum des Hydrogeniums verhält sich zu dem des Drahts ($0^{cc},373$) wie 100 zu 8,423, ist also $0^{cc},03141$. Dividirt man das Gewicht des Hydrogeniums durch das Volum desselben, d. h. 0,0237 durch 0,03141, so ergiebt sich die Dichte des Hydrogeniums gleich 0,7545.

Treibt man durch Hitze allen Wasserstoff aus dem Draht,

so kommt dieser so genau als man messen konnte auf seine früheren Dimensionen zurück; das Platin scheint also durch seine Gegenwart das Palladium von einer Zusammenziehung abzuhalten. Diese Legirung zeigt also eine durch die Aufnahme des Hydrogeniums bewirkte wahrhafte Volumenzunahme, ohne die sonderbare Complication der Zusammenziehung des festen Metalls. Es ist also nun klar, dafs die Zusammenziehung des reinen Palladiums vom ersten Eintritt des Wasserstoffs in das Metall an stattfinden mufs. Die vom Hydrogenium herrührende Verlängerung des Drahts ist also für etwa die Hälfte vernichtet, und das scheinbare Volum des Hydrogeniums ist um ebensoviel reducirt. Deshalb wurde anfangs die Dichtigkeit des Hydrogeniums genau als doppelt so grofs angegeben als sie in Wirklichkeit ist.

Nach der Austreibung des Gases kam die binäre Legirung wieder auf ihre anfängliche Dichte 12,64 zurück, was beweist, dafs der Wasserstoff entwich, ohne das Metall poröse zu machen. Das letztere erlangt dadurch kein Absorptionsvermögen wie die Kohle.

Derselbe Palladium-Platin-Draht, ein zweites Mal mit Wasserstoff beladen, verlängerte sich von 601,845 auf 618,2, also beinahe um ebenso viel wie das erste Mal. Das Volum des Gases betrug $258^{cc},0$ oder das 619,6fache das Volum des Drahtes. Das Product läfst sich ansehen als eine Verbindung von festen Metallen

	In Volumen
feste Metalle	92,272
Hydrogenium	7,728
	100,000.

Die Dichtigkeit des Hydrogeniums, aus diesem Versuche abgeleitet, ist 0,7401. Das Mittel aus beiden Versuchen ist 0,7473.

2. *Palladium, Gold und Hydrogenium.* Palladium mit Gold geschmolzen, gab eine weifse, geschmeidige und zu Draht ausziehbare Legirung, bestehend aus 75,21 Thl. des ersteren und 24,79 Theilen des letzteren. Ihre Dichtigkeit betrug 13,1. Der $601^{mm},85$ lange Draht absorbirte $464^{vol},2$

Wasserstoff und verlängerte sich dadurch um $11^{mm},5$. Dieſs entspricht einer linearen Ausdehnung von 1,91 Proc. und einer kubischen von 5,84. Das Product hatte also folgenden Zusammensatz:

	In Volumen		
Legirung v. Palladium und Gold	100	oder	94,48
Hydrogenium	5,84	»	5,52
	105,84		100,00

Gewicht des Drahts	$5^{grm},334$
Volum desselben	$0^{cc},4071$
Volum d. ausgetriebenen Wasserstoffs	$189^{cc},0$
Gewicht des Wasserstoffs	$0^{grm},01693$
Volum des Hydrogeniums	$0^{cc},02378$

Die Dichte des Hydrogeniums ist also 0,711. Nach der Austreibung des Wasserstoffs kam der Draht auf seine ursprüngliche Länge zurück; es fand also kein Zusammenzug statt.

Die Resultate eines zweiten Versuchs mit demselben Draht waren fast identisch mit denen des ersten.

Der $601^{mm},85$ lange Draht verlängerte sich um $11^{mm},45$ durch Aufnahme von 463,7 Vol. Wasserstoff. Dieſs entspricht einer linearen Ausdehnung von 1,902 Proc. und einer kubischen von 5,81 Proc. Das Volum des ausgetriebenen Wasserstoffs betrug $188^{cc},8$, dessen Gewicht gleich $0^{grm},016916$ ist. Das Volum des Hydrogeniums war $0^{cc},02365$, das der Palladiumgold-Legirung $0^{cc},4071$. Daraus ergiebt sich die Dichte des Hydrogeniums gleich 0,715.

Bei einem dritten Versuch, gemacht an einem kürzeren Stück desselben Drahts, nämlich $241^{mm},2$ war die Menge des absorbirten Wasserstoffs ungefähr dieselbe, nämlich 468 Volume, und nahm nicht zu, selbst als man den Draht noch 20 Stunden lang der Wirkung des Gases aussetzte. Es ist also kaum an der Gleichförmigkeit der Hydrogenium-Verbindung zu zweifeln, da das Volum des absorbirten Gases bei den drei Versuchen gegeben ist durch die Zahlen 464,2, 463,7 und 468. Die lineare Ausdehnung bei dem dritten Versuch war 1,9 Proc., also auch der bei den vorhergehenden Versuchen ähnlich.

Man kann annehmen, dafs das Palladium direct mit dem Hydrogenium verbunden sey, denn das Gold für sich zeigt keine Anziehung zu letzterem. In dem ersten Versuche steht das Hydrogenium zum Palladium und Gold zusammen im Verhältnifs 0,3151 : 100. Dieſs giebt 0,3939 Hydrogenium auf 100 Palladium, während ein ganzes Aequivalent Hydrogenium im Verhältnifs 0,939 zu 100 Palladium steht [1]). Das gefundene Hydrogenium beträgt, der Rechnung nach, 0,4195 Aequivalent oder 1 Aeq. Hydrogenium auf 2,383 Aeq. Palladium, was dem Verhältnifs 2 Aeq. des ersteren zu 5 Aeq. des letzteren näher kommt als jedem anderen.

Um endlich zu ermitteln, ein wie kleiner Antheil vom Golde zur Verhütung des Zusammenzuges nöthig sey, liefs ich 7 Thl. desselben mit 93 Thl. Palladium zusammenschmelzen; diese Legirung hatte die Dichte 13,05. Sie wurde zu einem dünnen Streifen ausgewalzt und auf nassem Wege mit Wasserstoff beladen. Es erfolgte eine Absorption von $585^{vol},44$ Gas mit einer linearen Ausdehnung von 1,7 Proc. Nach Austreibung des Wasserstoffs durch Hitze wurde ein fast gleicher Zusammenzug beobachtet.

Bei einer anderen Legirung, von 10 Thl. Gold und 90 Thl. Palladium, betrug die Gas-Absorption 475 Volume und die lineare Ausdehnung 1,65 Proc. Nach Vertreibung des Gases war nur ein äufserst geringer Zusammenzug nachzuweisen. Um diesen zu vernichten, mufs also die Legirung ungefähr 10 Proc. Gold enthalten.

Eine dritte Legirung, von der Dichte 13,1 und 14,79 Proc. Gold enthaltend, erlitt beim Verlust des Wasserstoffs keinen Zusammenzug, wie schon bemerkt worden ist.

Ein Goldgehalt von 50 Proc. in der Legirung wirkt nicht merklich auf das Absorptionsvermögen des Palladiums ein. Eine so zusammengesetzte Legirung kann das 459,9fache ihres Volums an Wasserstoff aufnehmen, mit einer linearen Ausdehnung von 1,67 Proc.

3. *Palladium, Silber und Wasserstoff*; das Palladium verliert sein Absorptionsvermögen gänzlich, wenn man es

1) H = 1; Pd = 106,5.

mit viel mehr als seinem gleichen Gewicht eines anderen Metalls zusammenschmilzt. Palladiumlegirungen, die 80,75 und 70 Proc. Silber enthalten, absorbiren keinen Wasserstoff.

Mit etwa 50 Proc. Silber legirt, absorbirte das zu einem dünnen Streifen ausgewalzte Palladium $400^{vol},6$ Wasserstoff. Es dehnte sich um 1,64 Proc. seiner Länge aus, und kam nach Vertreibung des Gases ohne Verkürzung auf seine ursprüngliche Länge zurück. Die Dichte dieser Palladium-Silber-Legirung ist 11,8 und die Dichte des Hydrogeniums 0,727.

Eine Legirung von 66 Thl. Palladium und 34 Thl. Silber besafs eine Dichte von 11,45. Zu Draht gezogen, absorbirte sie $511^{vol},37$ Wasserstoff. Die Länge des Drahtes wuchs von $609^{mm},601$ auf $619^{mm},532$, was einer linearen Ausdehnung von 1,629 Proc. und einer kubischen von 4,97 entspricht. Das Gewicht des Drahts war $3^{grm},483$ und sein Volum $0^{cc},3041$. Das absolute Volum des eingesaugten Wasserstoffs war $125^{cc},1$, dessen Gewicht ist $0^{grm},01120896$. Das Volum des Hydrogeniums war $0^{cc},015105$ und folglich die Dichte desselben 0,742.

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs an einem anderen Stück desselben Drahts wurden 407,7 Vol. absorbirt, und der Draht verlängerte sich von $609^{mm},601$ auf $619^{mm},44$. Die lineare Ausdehnung ist in diesem Fall 1,614 Proc. und die kubische 4,92. Das absolute Volum des absorbirten Wasserstoffs war 124 CC. und das Gewicht desselben, berechnet, $0^{grm},01111$. Da das Volum des Hydrogeniums $0^{cc},1496$ ist, so wird die Dichte desselben 0,741. Diese beiden Versuche sind in Wirklichkeit fast identisch. In beiden Fällen kam der Draht, nach Vertreibung des Gases, genau auf seine ursprüngliche Länge zurück.

4. *Palladium, Nickel und Hydrogenium.* Die Legirung aus gleichen Theilen Palladium und Nickel ist weifs, hart und leicht ausdehnbar. Ihre Dichte ist 11,22. Sie absorbirt 69,76 Volume Wasserstoff mit einer linearen Ausdehnung von 0,2 Proc. Nach Vertreibung des Gases durch Hitze erfolgte keine Verkürzung über die ursprüngliche Länge hinaus.

Eine Legirung von gleichen Theilen *Wismuth und Palladium* stellt eine brüchige Masse dar, die sich nicht auswalzen liefs. Sie hatte keinen Wasserstoffgas absorbirt, nachdem sie der Wirkung desselben als negative Elektrode in einer sauren Flüssigkeit achtzehn Stunden lang ausgesetzt worden war. Es scheint, dafs die Schmiedbarkeit und die colloïdale Beschaffenheit, welche dieser Legirung abgehen, wesentlich sind für die Absorption des Wasserstoffs.

Eine Legirung von 1 Thl. *Kupfer* und 6 Thl. *Palladium* war ziemlich schmiedbar, absorbirte aber keine merkliche Menge Wasserstoff. Die Metallblättchen, welche, wenn man diese Legirung mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, ungelöst zurückbleiben und nach Hrn. Debray eine bestimmte Legirung von Palladium und Kupfer (Pd Cu) darstellen, zeigen kein Absorptionsvermögen.

Die Schlüsse, zu welchen man in Bezug auf die Dichte des Hydrogeniums, durch die Verbindungen desselben mit Palladium allein und mit Palladiumlegirungen geführt wird, sind folgende:

				Dichte des Hydrogeniums beobachtet		
Verbunden	mit	Palladium	. . . .	0,854	bis	0,872
do	do	do	und Platin	0,7401	»	0,7545
do	do	do	und Gold	0,711	»	0,715
do	do	do	und Silber	0,727	»	0,742.

Wie man bemerken wird, zeigen diese Resultate die gröfste Gleichmäfsigkeit bei den Legirungen, bei welchen kein Zusammenzug stattfindet. Dort schwanken sie zwischen 0,711 und 0,7545. Man wird vielleicht geneigt seyn zu glauben, dafs das Hydrogenium, um sich zu verbinden, eine gewisse Verdichtung erleiden müsse, und dafs deshalb die kleinste Zahl (0,711) der Wahrheit am nächsten komme. Allein das Mittel aus den beiden Extremen ist ohne Zweifel eine legitimere Deduction aus den Versuchen, und daher nehme ich vorläufig die Zahl 0,733 als approximativen Ausdruck für die Dichtigkeit des Hydrogeniums an.

VII. *Ueber das Jargonium, eine mit dem Zirkonium vorkommende, neue elementare Substanz; von Hrn. H. C. Sorby.*

(*Proceed. of the Roy. Soc. Vol. XVII, p.* 511.)

In der Soirée des Präsidenten der *Roy. Society* am 6. März (1869) zeigte ich verschiedene Spectra, welche von denen der bekannten Substanzen so sehr abwichen, dafs ich zu dem Schlusse kam, sie wären Anzeigen eines neuen Elements. Da dieses am besten an den Jargonen von Ceylon studirt werden kann, so schien mir der Name *Jargonium* ein sehr geeigneter für dasselbe, ähnlich wie man den Namen Zirkonium für den Hauptbestandtheil der Zirkone angenommen hat.

In der erwähnten Soirée vertheilte ich eine gedruckte Notiz über die vorgezeigten Gegenstände, in welcher ich sagte, dafs die Jargonerde »sich unterscheide von der Zirkonerde und von allen bekannten Substanzen durch folgende sehr merkwürdige Eigenschaften. Das natürliche Silicat ist fast, wenn nicht ganz farblos, und dennoch giebt es ein Spectrum, welches über ein Dutzend schmaler schwarzer Linien zeigt, viel deutlicher als selbst die charakteristischen der Didymsalze. Geschmolzen mit Borax giebt es eine glasige Perle, klar und farblos, sowohl heifs als kalt, und in dem Spectrum ist keine Spur von Absorptionsstreifen zu sehen; allein wenn die Boraxperle bei hoher Temperatur gesättigt und geflattert wird, so dafs sie sich mit Krystallen von borsaurer Jargonerde erfüllt, so zeigt das Spectrum vier gesonderte Absorptionsstreifen, ganz unähnlich denen irgend einer bekannten Substanz.«

Seitdem habe ich mich fast ausschliefslich mit diesem Gegenstand beschäftigt, in der Hoffnung, dafs ich im Stande seyn würde, der Königl. Gesellschaft noch vor dem Schlufs der Sitzungen einen vollständigen Bericht abstatten zu können; allein es bleibt noch so viel zu thun, dafs es mir für

jetzt nicht möglich ist, mehr als einen kurzen Abrifs der wichtigeren Thatsachen zu geben. Die Verzögerung ist nicht entstanden durch eine Schwierigkeit in dem Beweise, dafs die Substanz eine neue sey, sondern dadurch, dafs ihre Eigenschaften so einzig sind und so viel Interesse für die Physik haben, dafs es wünschenswerth erschien, alle anderen bekannten Substanzen zu untersuchen, um zu ermitteln, ob sie analoge Erscheinungen zeigen würden.

Dafs das Jargonium ganz verschieden ist vom Zirkonium, wird nicht nur durch die Spectra bewiesen, sondern auch durch andere Thatsachen. Sowohl mir als Hrn. David Forbes ist es geglückt, durch ganz verschiedene Processe aus Jargonen eine von Jargonerde anscheinend ganz freie Zirkonerde, und eine von Zirkonerde beinahe oder ganz freie Jargonerde abzuscheiden; und selbst wenn die Scheidung nicht vollkommen wäre, würde sie jedenfalls mehr als hinreichend seyn zu dem Beweise, dafs sie verschieden sind. Sie sind sicher innig verwandt, und werden vor dem Löthrohr aus den Boraxperlen in mikroskopischen Krystallen von denselben allgemeinen Formen, ganz unähnlich den charakteristischen aller anderen bekannten Erden abgeschieden: allein sonst ist der Unterschied zwischen ihnen so grofs, wie er nur zwischen zwei eng verwandten Elementen seyn kann. Zufolge der Analyse, welche Hr. D. Forbes gütigst übernahm, und nach dem Vergleiche der Spectra steigt der Gehalt der verschiedenen Jargone an Jargonerde bis zu 10 Procent. Die gänzliche oder comparative Abwesenheit derselben in den Zirkonen von Miask, Frederiksvärn und mehren anderen Fundorten scheint einige der Thatsachen zu erklären, welche L. Svanberg zu dem Schlusse führten, dafs die Zirkone mehr als eine Erde enthalten [1]). Soweit hatte er Recht, aber es gelang ihm nicht, das Daseyn einer Substanz mit speciellen chemischen und physikalischen Eigenschaften festzustellen. Und wenn, wie wahrscheinlich, die norwegischen Zirkone, welche, seiner Ansicht nach, eine so bedeutende Menge von dieser vermeintlich

1) Pogg. Ann. 1845, Bd. LXV, S. 317. (Auch Bd. LXVI, S. 309. P.)

neuen Erde enthalten, daſs er sich veranlaſst fand, ihr den Namen *Norerde* zu geben, aus Frederiksvärn herstammten, und wenn die sibirischen von Miask kamen, so kann sein *Norium* nicht als identisch mit meinem Jargonium betrachtet werden, da dasselbe in jenen Zirkonen fast oder gänzlich fehlt.

Die merkwürdigste Eigenthümlichkeit des Jargoniums besteht darin, daſs seine Verbindungen in nicht weniger als drei verschiedenen Krystallzuständen existiren können, welche Spectra liefern, die von einander eben so stark abweichen als die irgend dreier gänzlich verschiedener Elemente, welche die auffallendsten und charakteristischen Spectra geben. Gewöhnlich ist nur eine dieser Verbindundungen krystallinisch, und die andere glasig und colloïdalisch. Krystallinische Minerale, gefärbt durch Chromoxyd, zeigen in der That zwei Typen von Spectren; allein es ist mir nicht bekannt, daſs sie je bei einem und demselben Minerale vorgekommen wären. Beim Jargonium dagegen kommen die drei Spectratypen sämmtlich in *krystallinischen* Modificationen von scheinbar *derselben* Verbindung vor.

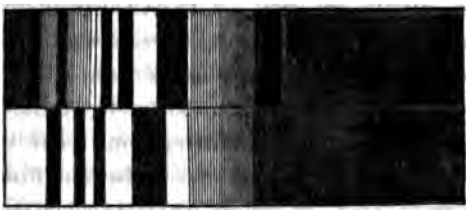
Die bezeichnendste Probe auf Jargonerde ist die Löthrohr-Boraxperle, besehen mit dem Spectrum-Mikroskop; dadurch kann man sie in Zirkonen entdecken, die weniger als ein Procent von ihr enthalten. So viel von der Erde oder dem natürlichen Silicat als sich vollständig lösen will, wird in einer kreisrunden, etwa $\frac{1}{8}$ Zoll im Durchmesser haltenden, Schleife von Platindraht mit einer Mischung von Borax und Borsäure geschmolzen, und so lange in einer sehr starken Hitze gehalten, bis sich, vermöge der Verdampfung des Lösemittels, Krystalle abzulagern beginnen. Entfernt man die Perlen aus der Flamme, so bleiben sie klar, und zeigen einige wenige nadelförmige Krystalle, geben aber keine Absorptionsstreifen im Spectrum. Erhitzt man sie wiederum bis zu einer Temperatur eben unter der dunklen Rothgluth, so werden sie weiſs und so sehr opak, daſs kein gewöhnliches Licht hindurchgeht. Wenn jedoch in ihrer Mitte ein helles Sonnenbild gebildet wird (mittelst einer

hemisphärischen Condensationslinse von ½ Durchmesser, und einer über das Objectiv gestellten Kappe mit einem runden Loch, etwas kleiner als die Perlen nahe im Brennpunkt, um den Durchgang des fremden Lichtes abzuhalten), so sieht man sie vom durchgelassenen Lichte erhellt, ungefähr so stark wie eine helle Wolke, und sie geben, ohne irgendwie zu blenden, ein vortreffliches Spectrum. Enthalten die Perlen Jargonerde, so ist das Spectrum gänzlich verschieden je nach der Temperatur, bei welcher die eingeschlossenen Krystalle sich abgelagert hatten. Wie schon erwähnt, eine klare glasige Perle giebt keine Absorptionsstreifen; und wenn die Krystalle bei einer möglichst niedrigeren Temperatur abgelagert worden sind, viel unter dunkler Rothgluth und eben hoch genug um den Borax zu erweichen, so ist schwerlich eine Spur von Streifen zu bemerken; allein wenn eine klare Perle rasch bis zu einer sehr wenig unter der dunklen Rothgluth liegenden Temperatur erhitzt wird, wird sie plötzlich opak und zeigt ein Spectrum mit einer Anzahl schmaler schwarzer Absorptionsstreifen (Fig. 1). Der deutlichste von ihnen liegt im Grün, dann einer im Roth, einer im Blau, und ferner drei schwächere, einer im Orange und zwei im Grün. Steigert man die Temperatur zu heller Rothgluth, so verschwinden alle diese Streifen, und es erscheinen vier andere, von denen keiner mit den vorhergehenden zusammenfällt (Fig. 2). Diese liegen im Roth und Orange und einer im Grün, so dafs das Spectrum ein ganz anderes Ansehen bekommt.

Rothes Ende. Blaues Ende.

Fig. 1.

Fig. 2.



In diesem Zustand ist die Perle blafs strohfarben und nicht wie zuvor fast weifs. Bei fast reiner Jargonerde darf

die Perle nicht mehr als $\frac{1}{12}$ Zoll dick seyn, sonst würde sie zu opak. Reine Zirkonerde, eben so behandelt, giebt in jedem Zustande keine Streifen; die Perle ist ganz weifs, und hinreichend transparent, wenn sie zwei oder drei Mal so dick ist wie oben angeführt.

Man könnte glauben, die eben kurz beschriebenen drei Spectra rührten von verschiedenen Verbindungen her, wenn sich nicht bei dem natürlichen krystallinischen Silicate Aehnliches zeigte. Einige der Jargone von Ceylon haben ein sehr wenig geringeres specifisches Gewicht als die reinen Zirkone (4,70) und enthalten nur sehr wenig Jargonerde; allein die von niederem specifischem Gewicht (4,20 oder darumher) enthalten vielleicht beinahe 10 Procent, in einer Form, welche schwerlich eine Spur von Absorptionsstreifen giebt. Hält man ein solches Exemplar einige Zeit in heller Rothgluth, so steigt das specifische Gewicht von etwa 4,20 auf 4,60. Nach den bisjetzt bekannten unvollkommnen Daten zu schliefsen, zeigt dieses an, dafs das Volum der kieselsauren Jargonerde auf etwa die Hälfte reducirt ist. Die Härte ist etwas gröfser geworden, und bei Untersuchung mit dem Spectrum-Mikroskop findet sich das Spectrum ganz verändert. Statt einer blofsen Spur von Streifen, sieht man ein Spectrum mit dreizehn schmalen schwarzen Linien und einen breiteren Streifen, merkwürdiger als der irgend einer mir bekannten klaren transparenten Substanz. Solche Veränderungen zeigen sich nicht in den von Jargonerde freien Zirkonen, z. B. denen von Miask in Sibirien; bei ihnen ist keine Zunahme des specifischen Gewichts, es entwickeln sich keine Absorptionsstreifen und die Zunahme variirt einfach und direct wie der Gehalt an Jargonerde, welche aus dem einen Zustand in den anderen übergeht. In ihrem natürlichen Zustande enthalten die Zirkone von verschiedenen Fundorten eine sehr verschiedene absolute und relative Menge dieser beiden Modificationen der Jargonerde, und es scheint guter Grund zu dem Glauben vorhanden zu seyn, dafs dieser Unterschied im physischen Zustande uns wesentlich unterstützen könne, die

Temperatur zu bestimmen, bei welcher gewisse Gesteine gebildet wurden. Es ist mir auch ein Beispiel von der dritten Spectrumform vorgekommen. Ein braunrother Zirkon von Ceylon war an einer Stelle so dunkel, dafs er daselbst ganz opak war, und ich also nicht wissen konnte, welch ursprüngliches Spectrum er geben würde. Bei Erhitzung bis zum Rothglühen wurde das Ganze ein klares Blafsgrün, und ohne Spectroskop würde Niemand einen Unterschied zwischen den verschiedenen Portionen vermuthet haben. Diejenige, welche ursprünglich blafs braunroth war, zeigte nun dasselbe Spectrum, welches gewöhnlich durch Hitze entwickelt wird, wogegen diejenige, welche ursprünglich sehr dunkel war, ein ganz anderes Spectrum ergab, eins, welches genau demjenigen entsprach, welches das bei mittlerer Temperatur aus der Löthrohrperle ausgeschiedene Borat zeigt. Es entsprach auch im Allgemeinen, jedoch nicht im Detail, dem der blauen Spinelle von Ceylon, welche, wie ich glaube, eine kleine Menge Jargonerde enthalten. Derjenige Theil des Zirkons, der dieses Spectrum gab, scheint auch dasselbe merkwürdig niedrige spec. Gewicht von etwa 4,0 vor und nach dem Glühen gehabt zu haben, wie wenn das Volum der kieselsauren Jargonerde in diesem Zustande selbst gröfser gewesen wäre als in dem, welcher keine Streifen giebt.

Die Veränderung, welche die Hitze in Jargonen bewirkt, ist einigermafsen analog derjenigen, welche beim Erhitzen des kohlensauren Kalks im Arragonitzustande eintritt; allein, statt in eine opake Masse kleiner Krystalle von anderer Form des Carbonats (Kalkspath) von geringerem spec. Gewicht und geringerer Härte verwandelt zu werden, die kein anderes Spectrum liefern, sind sie noch so einfache und durchsichtige Krystalle wie zuerst; specifisches Gewicht und Härte aber sind gewachsen und das Spectrum ist gänzlich verändert. Quecksilberjodid ist ein vortreffliches Beispiel von einer Veränderung des Spectrums, die aus einer durch Hitze bewirkten Umänderung der Krystallform entspringt; allein auch hier sind die Thatsachen sehr

verschieden von den beschriebenen; auch sind hier nur zwei Modificationen, eine gelbe und eine scharlachfarbene. Das Daseyn von drei krystallinischen Modificationen ist ähnlich dem, was bei der Titansäure vorkommt. Anatas, Brookit und Rutil haben verschiedene Krystallformen, aber sie weichen nicht sehr im specifischen Gewicht von einander ab, und ihre Spectra zeigen keine charakteristischen Unterschiede. Im Ganzen sind vielleicht die verschiedenen Zustände des Kohlenstoffs (Kohle, Graphit und Diamant) die besten Beispiele von dem Vorkommen dreier verschiedenen Zustände einer und derselben Substanz, da sie im specifischen Gewicht und optischen Charakter wesentlich verschieden sind, der eine schwarz ist, der andere metallisch glänzend, und der dritte durchsichtig und farblos; allein diefs sind Modificationen eines Elementes, und nicht Modification seiner Verbindungen, wie bei Jargonium. So weit mir bekannt, giebt es indefs keine Substanz, welche streng vergleichbare Thatsachen lieferte.

Nachschrift. Ich füge hier einen kurzen Bericht von den Methoden hinzu, welche von Hrn. David Forbes und mir zur Trennung der Jargonerde von der Zirkonerde angewandt worden sind. Er schied scheinbar reine Zirkonerde mittelst concentrirter Chlorwasserstoffsäure ab, die das Jargoniumchlorid löste und das Zirkoniumchlorid ungelöst zurückliefs. Er erhielt annähernd reine Jargonerde, indem er zu der Lösung einen Ueberschufs von Ammoniak setzte und dann einen bedeutenden Ueberschufs von Weinsäure, welche das Meiste der weinsauren Jargonerde ungelöst liefs, dagegen löste, was ein Gemenge von Zirkonerde, Jargonerde und einer dritten, noch nicht hinlänglich studirten Substanz — vielleicht Svanberg's Norerde — seyn mag.

Meine eigene Analyse war nur qualitativ. Ich schmelzte gepulverten Jargon mit dem Mehrfachen seines Gewichts an Borax, und erhielt ein klares Glas, welches in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollkommen löslich war. Nach Abscheidung der Kieselerde in gewöhnlicher Weise, wurde der chlorwasserstoffsauren Lösung der Erden ein kleiner

Ueberschufs von Ammoniak hinzugefügt, und dann etwas Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure, wodurch scheinbar reine Zirkonerde ungelöst blieb, die in einen unvollkommen löslichen Zustand übergegangen war. Zu der Lösung wurde so viel Ammoniak hinzugesetzt, dafs ein sehr reichlicher Niederschlag entstand, die Lösung doch aber noch sehr entschieden sauer blieb. Nach Entfernung des Niederschlags, welcher hauptsächlich oxalsaure Zirkonerde war, fast oder ganz frei von Jargonerde, wurde ein Ueberschufs von Ammoniak zu der Lösung gesetzt, und der gewaschene Niederschlag mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, um das Eisenoxyd zu entfernen. Der unlösliche Theil mufste annähernd reine oxalsaure Jargonerde seyn, denn er gab die vorhin beschriebenen Spectra in merkwürdiger Vollkommenheit. Obgleich diese Methode besser gelang als ich vorausgesehen hatte, so kenne ich doch noch nicht genau die erforderlichen Bedingungen zu einem sicheren Erfolg: die Abwesenheit vom Hause hat mich abgehalten, fernere Versuche zu machen.

VIII. *Thermochemische Untersuchungen; von Julius Thomsen.*

I. Ueber die Berthollet'sche Affinitätstheorie.

In seinem *Essai de statique chimique* hat Berthollet die Lehre von der partiellen Zersetzung entwickelt. Diese Lehre ist bis jetzt auf experimentellem Wege nur in sehr dürftiger Weise untersucht worden wegen der Schwierigkeiten, die sich einer solchen Untersuchung entgegenstellen. Nehmen wir einen speciellen Fall, z. B. die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure in wäfsriger Lösung, dann soll der Versuch entscheiden, erstens ob eine Zersetzung wirklich stattfindet, und zweitens in wie grofsem

Umfange. Nach der Berthollet'schen Lehre soll die Salpetersäure die Schwefelsäure theilweise aus der Verbindung mit Natron verdrängen, denn die Basis soll sich zwischen den Säuren im Verhältnisse zu ihrer Masse und ihrer »Affinität« zur Basis theilen. Wo sind aber die Mittel um nachweisen zu können, dafs eine solche Zersetzung in dem angegebenen Verhältnisse stattfindet, wenn wie in diesem Falle die Lösung ihr Ansehen nicht ändert.

Als ich vor 15 Jahren in diesen Annalen eine gröfsere Reihe von thermochemischen Untersuchungen veröffentlichte (Bd. 88, S. 349: Bd. 90, S. 261; Bd. 91, S. 83 und Bd. 92, S. 34), habe ich schon die Meinung ausgesprochen, dafs die Frage sich auf thermochemischem Wege vollständig, wenn auch nicht ohne bedeutende Mühe, lösen läfst.

Verschiedene Verhältnisse verhinderten mich damals diese schwierigen Versuche fortzusetzen; in den letzten Jahren habe ich mich aber wieder mit thermochemischen Untersuchungen eifrig beschäftigt, und ich habe jetzt das nöthige Material gesammelt, um sowohl die vorliegende als auch mehrere andere Fragen zu beantworten.

Der Grundgedanke der vorliegenden Arbeit ist folgender: Es entwickeln die verschiedenen Säuren bei der Neutralisation mit derselben Basis eine ungleich grofse Wärmemenge; wenn defshalb eine Säure eine andere aus ihrer Verbindung mit der Basis verdrängt, wird diese Zersetzung des Salzes sich durch eine Wärmetönung [1]) äufsern, indem bald eine Wärmeentwicklung, bald eine Wärmeabsorption stattfindet, je nachdem die freie Säure oder die Säure des Salzes die gröfste Neutralisationswärme besitzt. Aus der Gröfse der Wärmetönung läfst sich dann unter Berücksichtigung von verschiedenen Umständen, worüber ich mich später näher aussprechen werde, der Umfang der Zersetzung bestimmen.

Ich werde mich vorläufig nur mit dem speciellen Falle, der *Reaction der Salpetersäure auf das schwefelsaure Natron*,

1) Ich benutze das Wort »Wärmetönung« wie in meinen früheren Mittheilungen, um gleichzeitig Wärmeentwicklung und Wärmeabsorption zu bezeichnen.

beschäftigen. Um diese genau zu bestimmen, ist die Messung der Wärmetönung bei folgenden Reactionen nothwendig:

1) Neutralisation der Schwefelsäure durch Natron,
2) Neutralisation der Salpetersäure durch Natron,
3) Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure,
4) Zersetzung des salpetersauren Natrons durch Schwefelsäure,
5) Uebersättigung des schwefelsauren Natrons durch Schwefelsäure,
6) Uebersättigung des salpetersauren Natrons durch Salpetersäure,
7) Einwirkung der Schwefelsäure auf Salpetersäure.

Die Reactionen 3), 4), 5) und 6) müssen bei verschiedenen Mengen der wirkenden Stoffe untersucht werden, weil die Gröfse der Wärmetönung mit der relativen Menge der Bestandtheile sich verändert. Es ist demnach eine sehr grofse Anzahl Versuche nothwendig.

Es war ferner nothwendig den Versuchen eine *bedeutend gröfsere Genauigkeit* zu geben, als man bei den meisten thermochemischen Versuchen trifft. Es handelte sich nämlich um Differenzen zwischen verschiedenen Versuchen, wie z. B. zwischen der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Salpetersäure, welche jede für sich grofs sind, deren Differenz aber verhältnifsmäfsig klein ist. Es war nothwendig, die Methode so zu wählen, dafs eine Genauigkeit von wenigstens $\frac{1}{2}$ Proc. bei den grofsen Zahlen erreicht werden konnte, eine Genauigkeit, welche die meisten chemischen analytischen Methoden nicht überschreiten, um so mehr, da die Mehrzahl der Aequivalentzahlen der Grundstoffe nicht mit gröfserer Genauigkeit bestimmt worden sind. Dafs die Genauigkeit von $\frac{1}{2}$ Proc. eine nicht gewöhnliche ist, geht schon daraus hervor, dafs einfache Messungen wie die Neutralisationswärme der Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwassersoffsäure, welche Favre und Silbermann ausgeführt haben, um 10 bis 12 *Proc. zu hoch* sind, während

die Neutralisationswärme für die Schwefelsäure fast genau bestimmt worden ist. Dafs Versuche, welche mit so grofsen Fehlern behaftet sind, durchaus nicht als Grundlage einer näheren Untersuchung benutzt werden können, ist von vornherein einleuchtend.

Ich habe defshalb alle die für meine Arbeiten nothwendigen Gröfsen aufs Neue bestimmt und in so sorgfältiger Weise, dafs ich davon überzeugt bin, eine unbedingt weit gröfsere Genauigkeit als Jemand vorher erreicht zu haben, und dafs die gewonnenen Resultate einen bleibenden Werth behalten werden.

Die calorimetrische Methode ist dieselbe, welche ich bei meinen letzten Arbeiten vor 15 Jahren benutzte; nur ist der Apparat in hohem Grade vervollkommnet und alle Hülfsmittel der Wissenschaft sind benutzt, um sichere Resultate zu erreichen. Das Calorimeter ist auf Fig. 7 Taf. I dargestellt; es besteht aus zwei Cylindern *A* und *B* aus stark vergoldetem Silber, der erste von 500 und der letzte von 1000 Cubikcentim. Inhalt. Jedes dieser Gefäfse ist gegen den Einfluſs der äufseren Temperatur durch concentrische Cylinder *C* und *D* geschützt, und in jedem ist eine Umrührungsvorrichtung *k* und *e* angebracht, welche durch eine kleine elektromagnetische Maschine *E* in steter Bewegung gehalten werden. Die beiden Temperaturen t_a und t_b, welche die Temperatur der Flüssigkeiten in den beiden calorimetrischen Gefäfsen *A* und *B* angeben, sind aufs sorgfältigste calibrirt und für jeden zehntel Grad mit einander verglichen. Die Ablesung der Thermometer geschieht durch Fernrohr mit Fadenkreuz und bedeutender Vergröfserung, so dafs mit voller Sicherheit 0°,005 sich ablesen läfst.

Die Concentration der zu verwendenden Flüssigkeiten richtet sich etwas nach der Art der Versuche. In den meisten Fällen enthält die Lösung 200 Aequivalente Wasser für jedes Aequivalent der reagirenden Körper. Eine solche Natronlösung enthält demnach in je 1831 Grm. 1 Aequivalent oder 31 Grm. Natron und 1800 Grm. Wasser. Mitun-

ter werden auch schwächere Lösungen, welche 300, 400 und 600 Aequivalente Wasser enthalten, angewandt.

Durch Versuche, die ich an geeigneter Stelle mittheilen werde, kann man den calorimetrischen Werth solcher stark verdünnten Lösungen gleich der in denselben enthaltenen Wassermenge setzen, ohne einen Fehler zu machen, der aufserhalb der Gränze der Beobachtungsfehler liegt. Es wird defshalb bei allen Berechnungen für die Lösung nur das Gewicht der in derselben enthaltenen Wassermenge genommen; denn die dadurch veranlafsten Fehler liegen erst in den Tausend-Theilen des Resultats.

Die Quantität der zu verwendenden Lösungen beträgt in der Regel für jeden Behälter 450 Grm. plus dem im Wasser gelösten Stoff; bei der gröfsten Concentration der Flüssigkeiten enthält demnach jeder Behälter des Calorimeters $\frac{1}{4}$ Aequivalent ($H = 1$ Grm.). Die Lösungen werden in den calorimetrischen Behältern selbst abgewogen.

Der Gang der Versuche ist folgendermaafsen: Es werden die zu verwendenden Flüssigkeiten auf die Temperatur der Luft gebracht und dann in den beiden Theilen des Calorimeters abgewogen. Die verschiedenen Theile des Apparats werden dann gesammelt, die elektromagnetische Maschine in Bewegung gesetzt, um die Temperatur der Flüssigkeiten gleichsinnig zu machen. Nach Ablesen der Temperaturen wird die Mischung der Flüssigkeiten dadurch erreicht, dafs man das Ventil *g* öffnet, indem dann die Flüssigkeit von *A* in *B* hinunterläuft. Nachdem die Temperatur der Mischung eine gleichförmige geworden ist, welches in den meisten Fällen (namentlich wenn keine Präcipitation im Calorimeter stattfindet) innerhalb einer Minute geschieht, wird die Temperatur der Mischung abgelesen. Wenn die Temperatur nicht über einen Grad von der Temperatur der umgebenden Luft verschieden ist, läfst sich gewöhnlich keine Temperaturveränderung im Laufe mehrerer Minuten beobachten; wenn dagegen die Temperatur um mehrere Grade von der Lufttemperatur abweicht, wird sie von Minute zu Minute, gewöhnlich in sechs Minuten abgelesen, um den

Einfluſs der Luft zu bestimmen. Nennt man die berechneten Temperaturen t_1 t_2 t_3 t_n, dann ist die wahre Temperatur im Augenblicke der Mischung der Flüssigkeiten

$$t_c = \frac{1}{n-1} \sum_{n=2}^{n=n} t_n + \frac{n+2}{2(n-2)} (t_2 - t_n) \quad . \quad (1)$$

Die erste Temperaturbeobachtung (eine Minute nach Verlauf der Mischung) wird für diese Berechnung nicht benutzt, denn es hat der Versuch gezeigt, daſs bei den gröſseren Temperatursteigerungen (bis 4°) das Gleichgewicht der einzelnen Theile des Calorimeters nicht nach Verlauf einer Minute hergestellt ist.

In den Tabellen, welche das Detail der Versuche enthalten, bezeichnet

a die Massenmenge des Behälters A } in Grammen
b » » » » B }
T die Temperatur der Luft
t_a die Temperatur der Flüssigkeit in A } vor der
t_b » » » » » B } Mischung
t_1 t_2 t_3 ... die beobachtete Temperatur der gemischten Flüssigkeiten 1, 2, 3 Minuten nach Verlauf der Mischung
t_c die wahre Temperatur der gemischten Flüssigkeiten
r das Resultat in Wärmeeinheiten für das verwendete Quantum
s den Bruchtheil eines Aequivalents oder die durch die Reactionsformel bezeichnete Menge, welche für den Versuch benutzt worden ist.

Alle Temperaturangaben sind nach dem 100theiligen Thermometer; die Einheit des Gewichts und der Aequivalente ist 1 Grm., also $H = 1$ Grm.; die Wärmeeinheit ist 1 Grm. Wasser um 1° C. erwärmt; die chemischen Formeln sind die gewöhnlichen Aequivalentformeln, und als Aequivalentzahlen sind die von Stas angegebenen benutzt, soweit seine Untersuchung reicht; für andere Körper sind die üblichen Zahlen benutzt, wie an der respectiven Stelle angedeutet wird.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach der Formel

$$r = a(t_e - t_a) + (b + p)(t_e - t_i) + q\frac{a}{450} \quad . \quad (2)$$

in welcher p und q zwei Constanten bezeichnen, welche von dem Calorimeter und den benutzten Thermometern abhängig sind. Es ist nämlich p der calorische Werth des Gefäfses B mit Utensilien, der theils 13,0 Grm., theils 9,7 Grm. grofs ist, je nachdem das eine oder das andere von zwei derartigen Gefäfsen benutzt wurde. Die andere Constante q hat Bezug auf eine constante Differenz der beiden Thermometer; da die Versuche durch mehrere Jahre fortgesetzt sind, hat sie sich geändert; sie war anfangs 0, später nach einer längeren Pause 12° und ist jetzt 10°. Bei den einzelnen Versuchen wird der benutzte Werth von q angegeben werden.

Die Genauigkeit der Methode stellt sich aus folgendem deutlich hervor. Es sind 42 Versuche angestellt, um das Calorimeter und die Formel (1) und (2) zu prüfen; bei diesen Versuchen wurde Wasser von willkürlicher Temperatur in die beiden Behälter des Calorimeters gebracht, und mit dem Wasser der Versuch angestellt; das Resultat mufs also Null werden, wenn der Versuch genau ist. Die Summe der 42 Versuche ist aber Null, und das Maximum der Abweichungen ist + 7° und — 8°. In 88 Versuchsgruppen, welche zusammen mehrere Hundert einzelne Versuche umfassen, ist das Maximum der Abweichungen zwischen den einzelnen, derselben Gruppe angehörigen Werthen nur für eine einzige Gruppe auf 19° gestiegen, also ± 9° vom Mittel; in 84 dieser Gruppen ist das Maximum der Abweichung kleiner als ± 5° vom Mittel. Die aus den Versuchen berechneten Werthe können also bis auf die letzte Ziffer als genau betrachtet werden, freilich nur unter der Voraussetzung, dafs die im Calorimeter verwendeten Flüssigkeiten die supponirte Zusammensetzung besitzen. Es ist defshalb jede Sorgfalt angewendet, wo es sich nur erreichen läfst, die Zusammensetzung der verwendeten Flüssigkeiten auf 1 pro mille sicher zu bestimmen.

Alle nach dieser Methode angestellten Versuche haben

dieselben Gränzen für die Beobachtungsfehler, es mag die Wärmeentwicklung grofs oder klein seyn; ob 4000^c oder 40^c durch den Versuch entwickelt wurde, liegt die Abweichung der einzelnen Versuche vom Mittel innerhalb $\pm 5^c$; die procentische Genauigkeit ist demnach für die grofsen Werthe bedeutend gröfser als für die kleinern.

Die in den Tafeln für jeden Versuch beigefügte Gröfse s bezeichnet den Bruchtheil der durch die Reactionsformel ausgedrückten Menge, welche für jeden Versuch benutzt worden ist. Das Resultat (r) des Versuches mufs demnach mit s dividirt werden, um den der Reactionsformel entsprechenden Werth zu erhalten. Da s gewöhnlich $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{6}$ ist, wird dadurch die Fehlergränze für die den Formeln entsprechenden Zahlen respective $\pm 20^c$ und $\pm 36^c$; es ist aber eine Wahrscheinlichkeit von $\frac{5}{7}$ dafür, dafs die Versuche nur mit der Hälfte dieser Fehlergränze behaftet sind.

Der experimentelle Theil.

Sehr geeignet für die Lösung der vorliegenden Aufgabe ist die Untersuchung über das gegenseitige Verhältnifs der Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zum Natron, und ich werde jetzt die dieser Untersuchung angehörigen Versuche mittheilen.

1. *Neutralisation und Uebersättigung des Natrons durch Schwefelsäure.* Bei den Neutralisationsversuchen war die Stärke der Lösungen $NaO + 200\dot{H}$ und $SO^3 + 200\dot{H}$, und es wurde für jeden Versuch $\frac{1}{4}$ Aequivalent angewendet. Die Flüssigkeiten waren auf 1 pro mille genau. Die Menge des Wassers in jedem Theil des Calorimeters war 450 Grm. Das Detail ist das folgende:

(Na Aq, S Aq)

No.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
1	18,3	18,545	18,468	22,801	3921	$\frac{1}{4}$	15689^c
2	18,2	18,465	18,403	22,726	3919		
3	18,2	18,357	18,380	22,670	3927		

ad	No. 1	No. 2	No. 3
t_1	22,790	22,713	22,655
t_2	22,773	22,697	22,642
t_3	22,755	22,682	22,627
t_4	22,740	22,670	22,613
t_5	22,725	22,655	22,600
t_6	22,713	22,640	22,585

Es ist $a = b = 450$ Gr.; $p = 13$ Gr., $q = 0$. Es ist also

$$(\dot{Na}\,Aq,\ \ddot{S}\,Aq) = 15689^c.$$

Bei den Uebersättigungs-Versuchen wurden Lösungen von schwefelsaurem Natron mit Lösungen von Schwefelsäure gemischt; die Versuche erstrecken sich von $\frac{1}{4}$ bis 4 Aequivalenten Schwefelsäure gegen ein Aequivalent schwefelsaures Natron. Das Detail der Versuche ist das folgende:

($\dot{Na}\,\ddot{\dot{S}}\,Aq$, $n\,\ddot{\dot{S}}\,Aq$)

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
		$\ddot{\dot{S}}$	$Na\ddot{\dot{S}}$							
4	$\frac{1}{4}$	300	300	17,0	17,237	16,760	16,764	— 137e	$\frac{1}{2}$	— 396e
				17,0	17,062	16 580	16,585	— 132		
5	$\frac{1}{2}$	300	300	18,2	18,318	18,317	18,088	— 209	$\frac{1}{2}$	— 631
				18,1	17,940	18,060	17,787	— 212		
6	1	450	450	18,5	18,700	18,177	18,175	— 237	$\frac{1}{4}$	— 935
				18,5	18,583	17,900	17,982	— 232		
				16,7	16,910	16,323	16,355	— 236		
7	1	450	450	17,8	17,975	17,638	17,537	— 231		
				17,9	18,028	17,645	17,565	— 233		
8	2	300	600	18,2	18,585	18,762	18,487	— 198	$\frac{1}{2}$	— 1176
				18,3	18,567	18,637	18,400	— 194		
9	4	$Na\ddot{\dot{S}}$ 300	$\ddot{\dot{S}}$ 600	18,2	18,348	18,401	18,180	— 223	$\frac{1}{2}$	— 1341
				18,2	18,305	18,350	18,080	— 224		

In allen Versuchen ist $p = 13$ Grm.; in den Versuchen No. 5, 6 und 8 ist $q = 0$, in den Versuchen No. 4, 7 und 9 ist $q = 12^c$. Das Resultat ist

n	$(\dot{N}a\,Aq, n\,\ddot{\dot{S}}\,Aq)$
$\frac{1}{4}$	— 396^c
$\frac{1}{2}$	— 631
1	— 935
2	— 1176
4	— 1341.

Es findet demnach eine ziemlich bedeutende Absorption von Wärme statt, wenn Schwefelsäure und schwefelsaures Natron in wäfsriger Lösung auf einander einwirken.

Da es von Wichtigkeit für die folgende Untersuchung ist, auch für die zwischenliegenden Werthe von n die Gröfse der Wärmeabsorption zu kennen, habe ich eine approximative Formel berechnet, die die Werthe mit hinlänglicher Genauigkeit ausdrückt, nämlich

$$(\dot{N}a\,\ddot{\dot{S}}\,Aq,\ n\,\ddot{\dot{S}}\,Aq) = -\frac{n}{n+0{,}8}\,1650.$$

Man findet für $n =$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	4
nach der Formel	−393^c	−635^c	−917^c	−1178^c	−1375^c
aus dem Versuch	−396	631	935	1176	1341.

2. *Neutralisation und Uebersättigung des Natrons durch Salpetersäure.* Die Versuche sind ganz wie die entsprechenden Versuche mit der Schwefelsäure angestellt; die Concentration der Flüssigkeiten ist ebenfalls dieselbe, nämlich $\dot{N}aO + 200\dot{H}$, $NO^5 + 200\dot{H}$ und $\dot{N}a\ddot{\dot{N}} + 200\dot{H}$. Es ist gefunden:

$(\dot{N}a\,Aq, \ddot{\dot{N}}\,Aq)$

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
10	450	17,9	17,975	18,163	21,798	3403^c	$\frac{1}{4}$	13617^c
11		17,7	17,916	18,150	21,765	3406		
12		17,5	17,855	18,007	21,660	3404		

ad	No. 10	No. 11	No. 12
t_1	21,783	21,748	21,645
t_2	21,773	21,740	21,635
t_3	21,762	21,725	21,623
t_4	21,750	21,712	21,613
t_5	21,738	21,700	21,600
t_6	21,725	21,688	21,587

$(\dot{N}a\,\dddot{N}\,Aq,\ \dddot{N}\,Aq)$

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
13	450	18,0	18,425	17,925	18,145	-12^c	$\frac{1}{4}$	-39^c
		18,0	18,370	17,855	18,080	-14		
		16,8	16,800	16,800	16,780	-6		
		16,8	16,645	16,692	16,650	-4		

Es ist $p = 13$ Gr.; in den Versuchen No. 10 bis 12 ist $q = 0$, im Versuch No. 13 ist $q = 12^c$. Das Resultat der Versuche ist:

$$(\dot{N}a\ Aq,\ \dddot{N}\ Aq) = 13617^c$$

$$(\dot{N}a\,\dddot{N}\,Aq,\ \dddot{N}\,Aq) = -37^c$$

Die Neutralisationswärme der Salpetersäure ist demnach um 2072^c kleiner als diejenige der Schwefelsäure. Bei der Einwirkung von freier Salpetersäure auf neutrales salpetersaures Natron tritt eine Wärmeabsorption auf, die aber nur 3 pro mille der Neutralisationswärme beträgt, während der entsprechende Werth für Schwefelsäure und schwefelsaures Natron 6 Proc. der Neutralisationswärme ausmacht. Da die Absorption bei der Uebersättigung mit Salpetersäure sehr klein ist, habe ich sie nicht für wechselnde Mengen Salpetersäure bestimmt.

3. *Neutralisation und Uebersättigung des Natrons mit Chlorwasserstoffsäure.* Die Versuche sind ganz wie die vorhergehenden angestellt; die Menge und die Concentration der Lösungen ist dieselbe, z. B. $\dot{H}Cl + 200\dot{H}$. Es ist gefunden:

(Na Aq, H Cl Aq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
14	450	18,1	18,610	18,222	22,169	3438^c	$\frac{1}{4}$	13740^c
15		18,0	18,500	18,150	22,070	3430		
16		17,7	18,378	17,910	21,896	3438		

ad	No. 14	No. 15	No. 16
t_1	22,153	22,054	21,885
t_2	22,143	22,043	21,870
t_3	22,128	22,028	21,858
t_4	22,115	22,018	21,844
t_5	22,103	22,005	21,831
t_6	22,090	21,990	21,818

(Na Cl Aq, H Cl Aq)

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
17	450	17,7	18,048	17,960	17,995	-8^c	$\frac{1}{4}$	-32^c
		17,7	17,935	17,910	17,913	-8		

Es ist in diesen Versuchen $p = 13$ Gr. und $q = 0$. Die Resultate der Versuche No. 14 bis 16 sind um $\frac{1}{4}$ Proc. gröfser als wenn sie nach der Formel (2) berechnet werden. Die Ursache ist, dafs das durch den chemischen Procefs gebildete Wasser, $\frac{1}{4}$ Aequivalent von 2,25 Grm., mit in die Berechnung gebracht worden ist. Die Resultate sind

$$(\text{Na Aq, Cl H Aq}) = 13740^c$$
$$(\text{Na Cl Aq, Cl H Aq}) = -32^c.$$

Es fallen diese Werthe denjenigen, welche für die Salpetersäure gefunden sind, sehr nahe, sowohl was die Gröfse der Neutralisationswärme betrifft, als auch mit Rücksicht auf die geringe Wärmeabsorption, welche bei der Uebersättigung eintritt. Die Neutralisationswärme der Schwefelsäure stimmt ziemlich gut mit der von Favre und Silbermann gefundenen, die der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure dagegen weicht um *ein sehr bedeutendes* von den Zahlen ab, es ist nämlich:

	Thomsen	Favre u. Silbermann	Abweichung
(Na Aq, S Aq)	15689^c	15810^c	1 Proc.
(Na Aq, N Aq)	13617	15283	12 »
(Na Aq, H Cl Aq)	13740	15128	10 »

Ich werde später mehrere derartige grofse Abweichungen in den von Favre und Silbermann und mir bestimmten Gröfsen zeigen, und die Ursache der bedeutenden Fehler in den Resultaten dieser Experimentatoren näher besprechen.

4. *Die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure.* Die Reaction ist umständlich untersucht, da sie als Grundlage der Untersuchung über die Berthollet'sche Theorie dient. Der *erste* Abschnitt umfafst die Einwirkung verschiedener Mengen Salpetersäure, nämlich von $\frac{1}{6}$ bis 3 Aequivalente, auf ein Aequivalent schwefelsaures Natron. Die Concentration der Salzlösung ist wie vorher $\dot{Na}\,\ddot{S} + 200\dot{H}$, die der Salpetersäure variirt zwischen $Na^5 + 100\dot{H}$ und $NO^5 + 300\dot{H}$. Es hat der Versuch constatirt, dafs die Wärmeentwicklung, welche eine Salpetersäure, die schon 100 Aequivalente Wasser enthält, durch Verdünnung mit andern 100 Aequivalenten Wasser hervorbringt, so gering ist, dafs sie hier ganz aufser Acht gelassen werden kann. Die Versuche der ersten Gruppe sind nun:

($\dot{N}a\,\ddot{S}$ Aq, $n\,\ddot{\dot{N}}$ Aq)

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
		$\ddot{\dot{N}}$	$\dot{N}a\,\ddot{S}$							
18	$\frac{1}{8}$	450 Gr.	450 Gr.	17,3	17,110	17,250	17,045	— 112	$\frac{1}{4}$	— 452
				19,8	20,240	20,060	20,000	— 115		
				19,6	20,060	19,912	19,850	— 112		
19	$\frac{1}{4}$	450	450	17,5	18,140	17,500	17,585	— 200	$\frac{1}{4}$	— 808
				17,5	18,053	17,400	17,585	— 204		
20	$\frac{1}{2}$	450	450	17,6	18,500	17,620	17,685	— 324	$\frac{1}{4}$	— 1292
				17,6	18,385	17,510	17,575	— 322		
21	1	450	450	18,0	18,590	17,760	17,680	— 433	$\frac{1}{4}$	— 1752
				18,0	18,610	17,755	17,687	— 443		
22	2	450	450	18,5	19,118	18,610	18,288	— 510	$\frac{1}{4}$	— 2026
				18,3	18,900	18,050	17,905	— 503		
		$\dot{N}a\,\ddot{S}$	$\ddot{\dot{N}}$	17,3	17,705	17,375	17,045	— 410		
23	3	360	540	17,3	17,485	17,352	16,945	— 409	$\frac{1}{2}$	— 2050
				17,3	17,510	17,663	17,145	— 408		
				17,2	17,500	17,530	17,055	— 413		

In diesen Versuchen ist $p = 13$ Gr. und $q = 12^c$. Schon ein flüchtiger Blick auf die Resultate

n	$(\dot{N}a\,\ddot{\dot{S}}\,Aq,\ n\ddot{\dot{N}}\,Aq)$
$\frac{1}{8}$	$-\ 452^c$
$\frac{1}{4}$	$-\ 808$
$\frac{1}{2}$	$-\ 1292$
1	$-\ 1752$
2	$-\ 2026$
3	$-\ 2050$

zeigt, dafs die Gröfse der Zersetzung mit der Salpetersäuremenge wächst; die vollständige Zersetzung des schwefelsauren Natron in salpetersaures Natron würde eine Wärmeabsorption von 2072^c erfordern.

Der *zweite* Abschnitt dieser Versuchsreihe enthält die Reaction von 2 Aequivalenten Salpetersäure auf 1 Aequivalent saures schwefelsaures Natron von verschiedener Acidität. Es ist gefunden:

$(\dot{N}a\,\ddot{\dot{S}}^{(1+\gamma)}Aq,\ 2\dot{\ddot{N}}\,Aq)$

No.	γ	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
24	1	300	600	18,5 18,4	18,612 18,655	18,900 18,012	18,615 18,040	— 167^c — 159	$\frac{1}{2}$	— 978^c
25	2	450	450	19.5 19,0	19,780 19,900	19,555 19,545	19,475 19,525	— 164 — 168	$\frac{1}{2}$	— 664
26	3	450	450	17,6 17,5	17,643 17,500	17,078 17,360	17,200 17,273	— 132 — 128	$\frac{1}{2}$	— 520

In diesen Versuchen ist $p = 13$ Gr. und $q = 12^c$. An diese Versuche reiht sich noch für $\gamma = 0$ der Versuch No. 22, und es ist dann die ganze Reihe:

γ	$(\dot{N}a\,\ddot{\dot{S}}^{(1+\gamma)}Aq,\ 2\dot{\ddot{N}}\,Aq)$
0	— 2026^c
1	— 978
2	— 664
3	— 520.

Während in den vorhergehenden Versuchen 1 Aequivalent Schwefelsäure gegen $\frac{1}{6}$ bis 3 Aequivalente Salpetersäure reagirten, treten dagegen in den letzten Versuchen 2 Aequivalente Salpetersäure gegen 1 bis 4 Aequivalente Schwefelsäure in Reaction.

Im *dritten* Abschnitt dieser Versuchsreihe wirkte Salpetersäure auf ein Gemisch von gleichen Aequivalenten schwefelsaurem und salpetersaurem Natron. Diese Versuche sind angestellt um den Einflufs schon fertig gebildeten salpetersauren Natrons auf den Verlauf der Decomposition zu untersuchen. Die Versuche sind:

$$(\tfrac{1}{2}\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq},\ \tfrac{1}{2}\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq},\ \beta\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq})$$

No.	β	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
27	$\frac{1}{4}$	$\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}$ 300Gr.	600Gr.	18,7 18,7	18,898 18,955	18,155 18,065	18,190 18,150	— 183c — 181	$\frac{1}{2}$	— 546c
28	$\frac{1}{2}$	300	600	18,7 18,7	19,032 18,963	19,005 18,955	18,780 18,670	— 252 — 255	$\frac{1}{2}$	— 761
29	1	450	450	18,7 18,6	19,253 19,215	18.650 18,682	18,672 18,663	— 239 — 245	$\frac{1}{2}$	— 968

In diesen Versuchen ist $p = 13$ Gr. und $q = 12^c$. Die Resultate werden weiter unten näher discutirt.

5. *Zersetzung des schwefelsauren Natrons mittelst Chlorwasserstoffsäure.* Die Versuche sind in nämlicher Weise ausgeführt wie die entsprechenden mit der Salpetersäure, enthalten aber nur die Reaction der Chlorwasserstoffsäure aufs neutrale schwefelsaure Natron. Das Detail ist folgendes:

$(\dot{N}a\,\ddot{\dot{S}}\,Aq,\ n\,H\,Cl\,Aq)$

No.	n	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
30	$\frac{1}{2}$	HCl 300	$\dot{N}a\ddot{\dot{S}}$ 600	16,3 16,4	16,690 16,655	16,970 15,880	16,410 15,675	— 419c — 412	$\frac{1}{3}$	— 1247c
31	1	450	450	17,0 17,0	17,318 16,783	16,537 16,507	16,462 16,675	— 420 — 421	$\frac{1}{4}$	— 1682
32	2	$\dot{N}a\ddot{\dot{S}}$ 300	HCl 600	16,5 16,7	17,240 17,025	16,608 16,630	16,460 16,412	— 317 — 309	$\frac{1}{5}$	— 1878
33	3	300	600	18,5 18,5	18,840 18,750	18,400 18,280	18,360 18,255	— 160 — 156	$\frac{1}{12}$	— 1896

In diesen Versuchen ist $p = 13$ Gr.; in den Versuchen No. 30, 32 und 33 ist $q = 12^c$, im Versuch No. 31 dagegen $q = 0$. Die Versuche sind von $\frac{1}{2}$ bis 4 Aequivalente Chlorwasserstoffsäure ausgedehnt, und die Resultate sind:

n	$(\dot{N}a\,\ddot{\dot{S}}\,Aq,\ n\,H\,Cl\,Aq)$
$\frac{1}{2}$	-1247^c
1	-1682
2	-1878
4	-1896.

Wie bei den entsprechenden Versuchen mit der Salpetersäure beobachtet man auch hier eine mit der Menge der Chlorwasserstoffsäure wachsende Zersetzung des schwefelsauren Natrons, dessen vollständige Zersetzung einer Wärmeabsorption von 1949^c entspricht.

6. *Zersetzung des salpetersauren Natrons und des Chlornatriums mittelst Schwefelsäure.* Das Detail der Versuche, in welchen 1 und 2 Aequivalente Schwefelsäure auf 1 Aequivalent des Natronsalzes einwirkt, ist folgendes:

No.		T	t_o	t_1	t_2	r	s	pro Aeq.
34	(Na N Aq, S Aq)	16,9 16,9	17,105 17,125	17,047 17,040	17,150 17,140	79° 65	½	288°
35	(Na N Aq, 2S Aq)	17,2 17,3	17,470 17,390	17,050 17,075	17,360 17,335	94 95	½	379
36	(Na Cl Aq, S Aq)	18,6 18,6	19,100 19,135	18,963 18,862	19,100 19,060	64 58	½	244
37	(Na Cl Aq, 2S Aq)	17,6 17,5	17,420 17,345	17,745 17,750	17,673 17,645	81 87	½	336

Es ist in den Versuchen $a = b = 450$ Gr., in No. 34 ist $p = 10$ Gr. und $q = 12°$, in den übrigen Versuchen $p = 13$ Gr. und $q = 0$.

Aus den in den drei letzten Abschnitten mitgetheilten Versuchen resultirt, dafs *wenn Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron wirkt, so ist die Reaction von einer Absorption von Wärme begleitet*, und dafs umgekehrt, *wenn Schwefelsäure auf salpetersaures Natron oder Chlornatrium einwirkt, die Reaction von einer Wärmeentwicklung begleitet ist.*

Dafs die bei diesen Reactionen eintretende Wärmetönung als ein Maafs für die Zersetzung zu betrachten ist, ist einleuchtend, läfst sich aber auch durch den Versuch selbst constatiren. Es ist nämlich einleuchtend, dafs wenn ein Aequivalent Schwefelsäure auf ein Aequivalent salpetersaures Natron einwirkt, so müssen die Bestandtheile sich in derselben Weise verbinden, als wenn 1 Aequivalent Salpetersäure auf 1 Aequivalent schwefelsaures Natron einwirkt, oder als wenn 1 Aequivalent Natron, 1 Aequivalent Salpetersäure und 1 Aequivalent Schwefelsäure gleichzeitig auf einander einwirken. Die Flüssigkeit wird in allen drei Fällen nach beendeter Reaction dieselben Verbindungen enthalten.

Nun ist nach den Principien für die Wärmeentwicklung bei chemischen Versuchen, wie ich sie in diesen Annalen Bd. 88, S. 355 §. 7 entwickelt habe, die Wärmeentwicklung dieselbe, es mögen die drei Körper A, B und A' gleichzeitig oder successiv auf einander wirken, nämlich

$$(A, B, A') = (A, B) + (AB, A') = (A', B) + (A'B, A)$$

woraus hervorgeht, dafs

$$(AB, A') - (A'B, A) = (A', B) - (A, B). \qquad (3)$$

Setzt man nun in dieser Formel

$$B = \dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\mathrm{Aq}$$
$$A = \ddot{\dot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq}$$
$$A' = \ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq}$$

so resultirt

$$(\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\ddot{\dot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq},\ \ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq}) - (\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq},\ \ddot{\dot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq}) = (\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\mathrm{Aq},\ \ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq}) - (\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\mathrm{Aq},\ \ddot{\dot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq})$$

oder in Worten: *Es ist die Differenz zwischen den Wärmetönungen bei der Reaction von* 1 *Aeq. Schwefelsäure auf* 1 *Aeq. salpetersaures Natron und der Reaction von* 1 *Aeq. Salpetersäure auf* 1 *Aeq. schwefelsaures Natron gleich der Differenz zwischen der bei der Neutralisation der beiden Säuren durch Natron sich entwickelnden Wärmemengen.*

Die Versuche geben nun für die beiden Differenzen:

$$15689^c - 13617^c = 2072^c$$
$$288^c - (-1752^c) = 2040^c.$$

Die Theorie ist hierdurch also vollständig befriedigt; denn die Abweichungen der beiden Zahlen sind nur 32^c oder 2 pro mille von der Neutralisationswärme, und weiter erstreckt die Genauigkeit der Versuche sich nicht. Die entsprechenden Resultate für die Chlorwasserstoffsäure erhält man, wenn in die Formel (3) H Cl Aq anstatt A eintritt; es ist dann

$$15689^c - 13740^c = 1949^c$$
$$244^c - (-1682^c) = 1926^c.$$

Die Differenz ist hier nur 23^c oder $1\frac{1}{2}$ pro mille der Neutralisationswärme.

1. *Die Gröfse der Zersetzung.* Nachdem ich oben die experimentellen Untersuchungen mitgetheilt und eben bewiesen habe, dafs die erhaltenen Werthe der Wärmetönung als ein Maafs für die Zersetzung benutzt werden können, so ist jetzt die Aufgabe, die Gröfse der Zersetzung in den einzelnen Fällen zu bestimmen.

Von Seiten der Theorie bietet die Lösung dieser Aufgabe keine Schwierigkeiten, die praktische Lösung ist aber mit einiger Weitläufigkeit verbunden, weil viele experimentelle Werthe benutzt werden müssen.

Nehmen wir erstens den einfachen Fall, dafs 1 Aequivalent Salpetersäure auf 1 Aeq. schwefelsaures Natron einwirkt, indem wir durch B Natron, A Schwefelsäure und A' Salpetersäure bezeichnen, und nehmen wir an, dafs x Aequivalente schwefelsaures Natron zersetzt werden, dann ist die Zusammensetzung der Flüssigkeit nach beendeter Reaction:

$$(1 - x)BA + xBA' + xA + (1 - x)A'.$$

Die dieser Reaction entsprechende Wärmeentwicklung hat demnach ihren Ursprung aus folgenden Wirkungen:

1) Zersetzung von x Aeq. des Salzes BA,
2) Bildung von x Aeq. des Salzes BA',
3) Reaction von x Aeq. der Säure A auf $(1-x)$ Aeq. des Salzes BA,
4) Reaction von $(1-x)$ Aeq. der Säure A' auf x Aeq. des Salzes BA' und
5) Reaction von x Aeq. der Säure A auf $(1-x)$ Aeq. der Säure A'.

Die resultirende Wärmetönung läfst sich demnach folgendermaafsen durch eine Formel ausdrücken:

$$(BA, A') = x((B, A') - (B, A)) + ((1-x)BA, xA) + (xBA', (1-x)A') + ((1-x)A', xA) \quad (4)$$

Alle die in dieser Formel eintretenden Processe sind oben calorisch bestimmt worden, mit Ausnahme des letzten, welcher die Reaction der Schwefelsäure auf Salpetersäure ausdrückt; die Wärmetönung ist bei diesem Processe so klein, dafs sie nicht genau gemessen werden kann.

Das erste Glied enthält die Differenz der Wärmeentwicklung bei Neutralisation des Natrons durch Salpetersäure und Schwefelsäure; das zweite Glied enthält die Wärmeentwicklung bei Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelsaures Natron, welche ich oben für verschiedene Verhältnisse bestimmt habe; das dritte Glied enthält die Wärmeentwicklung durch Einwirkung von Salpetersäure auf salpetersaures Natron; es ist dieses Glied nur ein Bruchtheil von -35^c und demnach sehr klein im Verhältnifs zu den andern Gröfsen. Vernachlässigen wir dieses und das letzte Glied, welches, wie schon angegeben, zu klein ist um bestimmt zu werden, und setzen wir in die Formel anstatt A, A' und B die entsprechenden Bezeichnungen, dann erhalten wir die einfachere Formel:

$$(\mathrm{Na\,\ddot{S}\,Aq}, \mathrm{\ddot{N}\,Aq}) = -x\ 2072^c + (1-x)\left(\mathrm{Na\,\ddot{S}\,Aq}, \frac{x}{1-x}\,\mathrm{\ddot{S}\,Aq}\right) = -1752^c;$$

es ist nämlich nach dem oben angegebenen Versuch No. 21, die Wärmetönung bei der Einwirkung von 1 Aeq. Salpetersäure auf 1 Aeq. schwefelsaures Natron gleich — 1752^c.

Um nun x oder die Gröfse der Zersetzung zu bestimmen, mufs man aus dieser Formel durch Benutzung der oben gefundenen Werthe für das zweite Glied (Versuch No. 4 bis 9), einen der Formel entsprechenden Werth von x suchen. Sehr genau wird die Gleichung befriedigt durch $x = \frac{2}{3}$, denn es ist dann

$$-\tfrac{2}{3}.2072^c + \tfrac{1}{3}(\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ 2\ddot{S}\,Aq) = -\tfrac{2}{3}.2072^c - \tfrac{1}{3}.1176^c = -1772^c.$$

Die Differenz zwischen diesem Werthe und den durch den Versuch gefundenen — 1752^c beträgt nun 20^c oder $1\frac{1}{4}$ pro mille der Neutralisationswärme. Für den umgekehrten Versuch findet man

$$(\dot{N}a\,\ddot{N}\,Aq,\ \ddot{S}\,Aq) = (1-x)2072^c + (1-x)\left(\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ \frac{x}{1-x}\,\ddot{S}\,Aq\right) = 299^c.$$

Der Versuch No. 34 hat für diesen Procefs 288^c gegeben; die Differenz ist 11^c oder nur $\frac{7}{10}$ pro mille der Neutralisationswärme. Es resultirt demnach aus dieser Untersuchung, dafs

a) *wenn gleiche Aequivalente Natron, Salpetersäure und Schwefelsäure in wäfsriger Lösung aufeinander reagiren, so tritt $\frac{2}{3}$ des Natrons in Verbindung mit der Salpetersäure und $\frac{1}{3}$ mit der Schwefelsäure.*

b) *Die Theilung der Basis zwischen den beiden Säuren ist dieselbe, es mag das Natron vor der Reaction als schwefelsaures oder als salpetersaures Salz zugegen gewesen seyn.*

c) *die Salpetersäure hat demnach ein doppelt so grofses Bestreben sich mit der Basis zu sättigen als die Schwefelsäure, und ist also auf nassem Wege eine bedeutend stärkere Säure als diese.*

Es wird für die fernere Behandlung der hierher gehörigen Phänomene nothwendig einen Ausdruck zu haben für

dieses eigenthümliche Bestreben der Säuren nach Neutralisation. Dieses kann nicht mit dem Ausdrucke »Affinität« bezeichnet werden, denn man ist genöthigt nach allem, was ich früher entwickelt habe (siehe d. Ann. Bd. 92, S. 34) als Affinität diejenige Kraft zu bezeichnen, welche überwunden werden muſs, um eine Verbindung in ihre Bestandtheile zu zerlegen, und die durch den für diese Zerlegung nöthigen Aufwand von Arbeitsmenge (also die Wärmetönung) gemessen werden kann. Die oben behandelten Phänomene sind aber von ganz anderer Art, und ich bezeichne deſshalb durch *»Avidität«* *das Bestreben der Säuren nach Neutralisation.*

Die Avidität der Salpetersäure ist dem Natron gegenüber demnach doppelt so groſs wie die der Schwefelsäure. Ein ganz gleiches Resultat erhält man für die Chlorwasserstoffsäure. Setzen wir in die Formel (4)

$$B = \dot{\mathrm{Na}}\,\mathrm{Aq}$$
$$A = \ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq}$$
$$A' = \mathrm{H\,Cl\,Aq}$$
$$x = \tfrac{2}{3}.$$

Dann resultirt, indem $(\dot{\mathrm{Na}}\,\mathrm{Aq},\ \mathrm{H\,Cl\,A}) = 13740^c$,

$$(\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq},\ \mathrm{H\,Cl\,Aq}) = -\tfrac{2}{3}.1949^c - \tfrac{1}{3}.1176^c$$

	Theorie	Versuch
$=$	-1691^c	-1682^c

$$(\mathrm{Na\,Cl\,Aq},\ \ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq}) = \tfrac{1}{3}.1949^c - \tfrac{1}{3}.1176^c$$

	Theorie	Versuch
$=$	$+258^c$	$+244^c$

Die Differenzen zwischen dem berechneten und dem gefundenen Werthe sind also nur um 9^c und 14^c oder kleiner als 1 pro mille der Neutralisationswärme.

Dem Natron gegenüber ist die Avidität der Chlorwasserstoffsäure also doppelt so groſs wie die der Schwefelsäure und gleich der der Salpetersäure.

Aehnliche Versuche sind mit einer groſsen Anzahl Säuren angestellt worden. Die Avidität ist für keine der untersuchten Säuren so groſs wie für die Salpetersäure und

die Chlorwasserstoffsäure, theils aber gröfser als die der Schwefelsäure, theils geringer, und für einige Säuren ist sie fast Null. Die hierher gehörigen Versuche und die daraus zu ziehenden Folgerungen werde ich in einer nächsten Abhandlung mittheilen; hier handelt es sich wesentlich nur um die oben gewonnenen Resultate aus dem Berthollet'schen Gesetze zu vergleichen

2. *Das Berthollet'sche Gesetz.* Nach dem Berthollet'schen Gesetze theilt sich die Basis zwischen den Säuren, die gleichzeitig auf sie einwirken, nach einem Verhältnisse, das von der »Affinität« und Masse der Säuren abhängig ist. Bezeichnet M und M' die Masse und x und x' die Affinität der Säuren, dann ist das Verhältnifs

$$r = \frac{Mx}{M'x'}.$$

Nun ist aber die Masse gleich dem Producte aus dem Aequivalente mit der Anzahl der Aequivalente der Säure dividirt durch die Acceleration, oder

$$Mx = \frac{aAx}{g} \qquad M'x' = \frac{a'A'x'}{g}$$

indem A und A' das Aequivalent, a und a' die Anzahl der Aequivalente bezeichnet; es ist demnach

$$r = \frac{aAx}{a'A'x'}.$$

Was Berthollet »Affinität« nennt, ist aber in diesen Fällen nach seiner eigenen Angabe die Sättigungscapacität oder die Reciproke des Aequivalents, oder es ist

$$\frac{x}{x'} = \frac{A'}{A}$$

und es reducirt sich der Ausdruck für r zu

$$r = \frac{a}{a'}.$$

Sind nun b Aequivalente der Basis zugegen (und $b < a + a'$, denn sonst tritt vollständige Sättigung der Säure ein), und bezeichnet α und α' die Anzahl Aequivalente Natron, welche mit der respectiven Säure verbunden werden, dann ist

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{a}{a_1}$$

$$\alpha + \alpha' = b,$$

woraus dann hervorgeht

$$\alpha = \frac{ab}{a+a'} \text{ und } \alpha' = \frac{a'b}{a+a'} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Aus diesen Formeln berechnet sich dann leicht die Gröfse der Zersetzung für verschiedene Quantitäten Säure.

Nach der Berthollet'schen Theorie theilt sich die Basis zwischen den Säuren im Verhältnifs der Säure-Aequivalente. Setzen wir für unsern speciellen Fall

$$a = a' = b = 1$$

dann erhalten wir

$$\alpha = \alpha' = \tfrac{1}{2}.$$

Wir haben aber oben gefunden, dafs für ein Aequivalent Schwefelsäure, Salpetersäure und Natron, dieses sich so zwischen den Säuren theilt, dafs

$$\alpha = \tfrac{1}{3} \text{ und } \alpha' = \tfrac{2}{3}.$$

Hieraus folgt, dafs die Formel (5) und damit *die Berthollet'sche Theorie nicht mit der Erfahrung übereinstimmt.* Man könnte aber vielleicht geneigt seyn, dem Berthollet'schen Ausdruck »Affinität« eine dem obigen Ausdruck »Avidität« ähnliche Bedeutung beizulegen.

Setzt man defshalb in den für r oben angegebenen Ausdruck $Ax = m$ und $A'x' = m'$, dann erhält man die folgende Ausdrücke für α und α' [1])

$$\alpha = \frac{amb}{am + a'm'} \qquad \alpha' = \frac{a'm'b'}{am + a'm'} \quad . \quad . \quad (6)$$

Diese Formeln geben für $a = a_1 = b = 1$

$$\alpha + \tfrac{1}{3} \text{ und } \alpha' = \tfrac{2}{3}$$

wenn man $m_1 = 2m$ annimmt.

Dafs aber auch diese Formeln nicht mit der Erfahrung übereinstimmen, wird sich gleich herausstellen. Ich habe oben, Versuch No. 18 bis 23, die Resultate angegeben, welche

1) In den meisten Hand- und Lehrbüchern findet man diese Formeln als der Berthollet'schen Theorie entsprechend, sie sind aber falsch; denn seiner Theorie entspricht die Formel (5).

ich für die Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch verschiedene Quantitäten Salpetersäure gefunden habe. Setzen wir in die Formeln (6) $a = b = 1$ und $m_1 = 2m$, dann erhalten wir die Werthe:

$$\alpha = \frac{1}{1+2a_1} \text{ und } \alpha' = \frac{2a'}{1+2a'},$$

welche der Reaction ($\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq$, $a'\ddot{\dot{N}}\,Aq$) entsprechen. Die Gröfse der Zersetzung ist demnach

$$(\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ a'\ddot{\dot{N}}\,Aq) = \frac{2a'}{1+2a'}\Big[(\dot{N}a\,Aq,\ \ddot{\dot{N}}\,Aq) - (Na\,Aq,\ \ddot{S}\,Aq)\Big] + \frac{a}{1+2a'}(\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ 2a'\ddot{S}\,Aq).$$

Dieser Formel entsprechen nun folgende Werthe:

a'	$(\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ a'\ddot{\dot{N}}\,Aq)$	Berechnung	Versuch
$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}.2072^c - \frac{1}{3}.393^c$	$= -728^c$	-452^c
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}.2072 - \frac{2}{3}.632$	$= -1313$	-808
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}.2072 - \frac{1}{2}.938$	$= -1505$	-1292
1	$-\frac{2}{3}.2072 - \frac{1}{3}.1176$	$= -1774$	-1752
2	$-\frac{4}{5}.2072 - \frac{1}{5}.1270$	$= -1912$	-2024
3	$-\frac{6}{7}.2072 - \frac{1}{7}.1280$	$= -1959$	-2050

Die durch die Formel abgeleiteten Werthe *stimmen demnach durchaus nicht mit den Versuchen überein*, und daraus folgt dann:

die Berthollet'sche Theorie stimmt nicht mit der Erfahrung überein in der Form, in welcher sie gewöhnlich aufgefafst wird.

Es ist aber sicher festgestellt, dafs Berthollet's Grundgedanke, die partielle Zersetzung als eine vereinigte Wirkung der Masse der Körper und anderer ihnen beiwohnenden Eigenschaften mit der Erfahrung übereinstimmt, und es ist nur die Art und Weise, in welcher Berthollet seine Gedanken formulirt hat, die als unrichtig angesehen werden mufs.

3. *Die Wirkung der Masse.* Eine von der Berthollet'schen Formel ziemlich abweichende ist von Hrn. Guldberg[1]) aufgestellt worden. Für unseren speciellen Zweck läfst sich die Sache folgendermaafsen ausdrücken. Wenn A und B zwei Körper bezeichnen, welche durch (doppelte) Zersetzung die Körper C und D geben, und alle vier Körper gleichzeitig zugegen sind in einer Anzahl Aequivalente, die durch α, β, γ und δ bezeichnet werden kann, dann entsteht durch die Reaction dieser vier Körper eine Mischung von der Zusammensetzung

$$(\alpha - x)A + (\beta - x)B + (\gamma + x)C + (\delta + x)D \quad . \quad (7)$$

Wenn nun z. B. A schwefelsaures Natron und B Salpetersäure bezeichnet, dann kann C Schwefelsäure und D salpetersaures Natron bezeichnen; denn A und B geben durch Zersetzung C und D.

Vor der Zersetzung hat man demnach die Verbindungen

$$\alpha \dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{Aq} + \beta \ddot{\dot{\mathrm{N}}}\mathrm{Aq} + \gamma \ddot{\mathrm{S}}\mathrm{Aq} + \delta \dot{\mathrm{Na}}\ddot{\dot{\mathrm{N}}}\mathrm{Aq} \quad . \quad (8)$$

Nach der Zersetzung hat man dagegen

$$\left.\begin{array}{ll} (\alpha - x)\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{Aq} + (\gamma + x)\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{Aq} & \\ (\beta - x)\ddot{\dot{\mathrm{N}}}\mathrm{Aq} + (\delta + x)\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\dot{\mathrm{N}}}\mathrm{a}\,\mathrm{Aq} & \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (9)$$

indem x Aeq. schwefelsaures Natron durch Salpetersäure zersetzt worden ist. Bezeichnet man nun die Energie, mit welcher der Proceſs ($\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq}$, $\ddot{\dot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq}$) auftritt mit k, und die Energie des umgekehrten Processes ($\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\dot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq}$, $\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq}$) mit $\frac{1}{k_1}$ dann ist nach der Guldberg'schen Theorie

$$k(\alpha - x)(\beta - x) = \frac{1}{k_1}(\gamma + x)(\delta + x) \quad . \quad (10)$$

woraus sich dann für specielle Fälle der Werth x oder die Gröſse der Zersetzung berechnet.

Bezeichnet man mit n^2 das Product kk_1, dann ist

$$n^2 = \frac{n^2(\alpha+\beta)+\gamma+\delta-\sqrt{[n^2(\alpha+\beta)+\gamma+\delta]^2-4(n^2-1)(n^2\alpha\beta-\gamma\delta)}}{2(n^2-1)} \quad (11)$$

1) *Études sur les affinités chimiques par C. M. Guldberg et P. Waage. Christiania* 1867.

Um diese Formel anwenden zu können, ist es nothwendig, die Gröfse n zu bestimmen; dieses läfst sich nun leicht thun, indem man die Gröfse der Zersetzung bestimmt für den einfachen Fall ($\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq$, $\ddot{\dot{N}}\,Aq$), also für die Reaction von 1 Aeq. schwefelsaures Natron auf 1 Aeq. Salpetersäure. Es ist dann

$$\alpha = \beta = 1$$
$$\gamma = \delta = 0$$

wodurch die Formel (11) folgende wird

$$x = \frac{n}{n+1}.$$

Nun haben wir oben gefunden, dafs für diesen Fall die Gröfse der Zersetzung $\frac{2}{3}$ ist, es ist demnach

$$x = \frac{n}{n+1} = \frac{2}{3}$$

woraus hervorgeht, dafs

$$n = 2.$$

Setzen wir diesen Werth in die Formel (11), dann erhalten wir

$$x = \tfrac{1}{6}[4(\alpha+\beta)+\gamma+\delta - \sqrt{[4(\alpha+\beta)+\gamma+\delta]^2 - 12(4\alpha\beta-\gamma\delta)}] \quad (12)$$

welche Formel für alle Versuche mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Natron anwendbar ist.

Ich habe oben vier solcher Versuchsreihen angegeben; die *erste*, Versuch No. 18 bis 23, umfafst den einfachsten Fall

$$(\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ \beta\ddot{\dot{N}}\,Aq).$$

Es ist hier

$$\alpha = 1$$
$$\gamma = \delta = 0$$
$$x = \tfrac{2}{3}(1+\beta-\sqrt{(1+\beta)^2-3\beta}).$$

Die Zersetzung läfst sich folgendermaafsen ausdrücken:

$$(\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ \beta\ddot{\dot{N}}\,Aq) = x[(\dot{N}a\,Aq,\ \ddot{\dot{N}}\,Aq) - (\dot{N}a\,Aq,\ \ddot{S}\,Aq)] + ((1-x)\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ x\ddot{S}\,Aq).$$

Setzen wir in diese Formel die entsprechenden Werthe

$$(\dot{N}a\ Aq,\ \ddot{\dot{N}}\ Aq) = 13617^c$$

$$(\dot{N}a\ Aq,\ \ddot{S}\ Aq) = 15689^c$$

dann erhalten wir für die Berechnung die Formel

$$(\dot{N}a\ \ddot{S}\ Aq,\ \beta\ddot{\dot{N}}\ Aq = -2072^c.x + (1-x)\left(\dot{N}a\ \ddot{S}\ Aq,\ \frac{x}{1-x}\ddot{S}\ Aq\right).$$

Man findet dann für die verschiedenen Werthe von β:

β	x	$(1-x)\left(\dot{N}a\ \ddot{S}\ Aq,\ \frac{x}{1-x}\ddot{S}\ Aq\right)$	$(\dot{N}a\ \ddot{S}\ Aq,\ \beta\ddot{\dot{N}}\ Aq)$	
			Berechnung	Versuch
$\frac{1}{4}$	0,121	-212^c	-462^c	-452^c
$\frac{1}{2}$	0,232	-347	-828	-808
$\frac{1}{4}$	0,423	-455	-1331	-1292
1	0,667	-392	-1773	-1752
2	0,845	-223	-1974	-2026
3	0,903	-148	-2019	-2050

Es ist hier eine *grofse Uebereinstimmung zwischen der Formel und den aus den Versuchen abgeleiteten Werthen*; die gröfste Abweichung beträgt 52^c oder nur 3 pro mille der Neutralisationswärme.

Die *zweite* Versuchsreihe (No. 24 bis 26) umfafst die Reaction

$$(\dot{N}a\ \ddot{S}^{(1+\gamma)}\ Aq,\ 2\ddot{\dot{N}}\ Aq)$$

zu welcher Reihe auch der Versuch No. 22 gehört für den Werth $\gamma = 0$.

Um die Resultate für diese Reaction nach der Guldberg'schen Formel ableiten zu können, mufs man erinnern, dafs

$$(\dot{N}a\ \ddot{S}^{(1+\gamma)}\ Aq,\ 2\ddot{\dot{N}}\ Aq) = (\dot{N}a\ \ddot{S}\ Aq,\ \gamma\ddot{S}\ Aq,\ 2\ddot{\dot{N}}\ Aq) - (\dot{N}a\ \ddot{S}\ Aq,\ \gamma\ddot{S}\ Aq)$$

und die Formel für die thermische Reaction wird

$$(\dot{N}a\,\ddot{S}^{(1+\gamma)}\,Aq,\ 2\dot{\ddot{N}}\,Aq) = -2072^c \cdot x + (1-x)\left(\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ \frac{\gamma+x}{1-x}\ddot{S}\,Aq\right) - (\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ \gamma\ddot{S}\,Aq);$$

es ist dann

$$\alpha = 1$$
$$\beta = 2$$
$$\delta = 0$$
$$x = \frac{12+\gamma-\sqrt{(12+\gamma)^2-96}}{6}.$$

Man findet dann für die verschiedenen Werthe von γ folgende Gröfsen:

γ	x	$(1-x)\left(\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ \frac{\gamma+x}{1-x}\ddot{S}\,Aq\right)$	$(\dot{N}a\,\ddot{S}\,Aq,\ \gamma\ddot{S}\,Aq)$	$(\dot{N}a\,\ddot{S}^{(1+\gamma)}\,Aq,\ 2\dot{\ddot{N}}\,Aq)$	
				Berechnung	Versuch
0	0,845	-223^c	0^c	-1974^c	-2026^c
1	0,742	-381	-935	-982	-978
2	0,667	-499	-1176	-714	-664
3	0,607	-597	-1303	-551	-520

Es ist auch hier eine grofse Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Berechnung und den der Formel; die gröfste Abweichung macht 3 pro mille der Neutralisationswärme.

Die *dritte* Reihe von Versuchen No. 27 bis 29 entspricht der Reaction

$$(\tfrac{1}{2}\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq},\ \tfrac{1}{2}\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\dddot{\mathrm{N}}\,\mathrm{Aq},\ \beta\dddot{\mathrm{N}}\,\mathrm{Aq});$$

sie ist angestellt worden, um den Einflufs von schon fertig gebildetem salpetersaurem Natron auf den Verlauf des Processes zu untersuchen. Es ist in diesen Versuchen

$$\alpha = \delta = \tfrac{1}{2}$$
$$\gamma = 0$$
$$x = \frac{5 + 8\beta - \sqrt{(5+8\beta)^2 - 96\beta}}{12}$$

Die thermische Wirkung ist

$$-2072^{c} \cdot x + (\tfrac{1}{2} - x)\left(\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq},\ \frac{x}{\frac{1}{2}-x}\,\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq}\right);$$

man findet dann

β	x	$(\frac{1}{2}-x)\left(\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq},\ \frac{x}{\frac{1}{2}-x}\,\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq}\right)$	$(\frac{1}{2}\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\ddot{\mathrm{S}}\,\mathrm{Aq},\ \frac{1}{2}\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\,\dddot{\mathrm{N}}\,\mathrm{Aq},\ \beta\dddot{\mathrm{N}}\,\mathrm{Aq})$	
			Berechnung	Versuch
$\frac{1}{4}$	0,167	-216^{c}	-561^{c}	-546^{c}
$\frac{1}{2}$	0,271	-225	-786	-761
1	0,371	-167	-933	-968

Die Uebereinstimmung ist auch hier sehr befriedigend; es ist die gröfste Abweichung 35^{c} oder ungefähr 2 pro mille der Neutralisationswärme.

Die *vierte* Reihe von Versuchen, No. 34 und 35, umfafst die Zersetzung des salpetersauren Natrons durch Schwefelsäure, oder

$$(\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\dot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq},\ \gamma\,\ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq})$$

Es ist hier

$$\alpha = \beta = 0$$
$$\delta = 1$$
$$x = -\tfrac{1}{6}\left(1+\gamma-\sqrt{(1+\gamma)^2+12\gamma}\right).$$

Die thermische Wirkung wird

$$(\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\dot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq},\ \gamma\,\ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq}) = 2072^{c}\,.\,x + x\,(\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq},\ \tfrac{\gamma-x}{x}\,\ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq})$$

und man findet dann

γ	x	$x\left(\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq},\ \frac{\gamma-x}{x}\,\ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq}\right)$	$(\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\dot{\mathrm{N}}}\,\mathrm{Aq},\ \gamma\,\ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq})$	
			Berechnung	Versuch
1	0,333	-393^{c}	298^{c}	288^{c}
2	0,458	-600	348	379

Die gröfste Abweichung zwischen Berechnung und Versuch macht hier 31^{c} oder 2 pro mille der Neutralisationswärme.

Ganz ähnliche Resultate, wie die eben genannten, erhält man bei der Anwendung der Formeln auf die *Versuche mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium.* Oben habe ich schon angegeben, dafs wenn 1 Aequivalent Chlorwasserstoffsäure auf 1 Aequivalent schwefelsaures Natron einwirkt, so werden $\frac{2}{3}$ Aeq. dieses Salzes zersetzt. Es ist demnach ebenso wie in den Versuchen mit der Salpetersäure

$$u = 2.$$

Da ferner

$$(\dot{\mathrm{Na}}\,\mathrm{Aq},\ \ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq}) - (\dot{\mathrm{Na}}\,\mathrm{Aq},\ \mathrm{H\,Cl\,Aq}) = -1949^{c},$$

so erhalten wir für die Wärmetönung entsprechend den Versuchen No. 30 bis 33,

$$(\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq},\ \beta\,\mathrm{H\,Cl\,Aq}) = -1949^{c}\,.\,x + (1-x)\left(\dot{\mathrm{Na}}\,\ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq},\ \tfrac{x}{1-x}\,\ddot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq}\right)$$

indem

$$x = \tfrac{2}{3}(1 + \beta - \sqrt{(1+\beta)^2 - 3\beta})$$

folgende Werthe:

β	x	$(1-x)\left(\dot{Na}\ddot{S}Aq, \frac{x}{1-x}\ddot{S}Aq\right)$	$(\dot{Na}\ddot{S}Aq, \beta H Cl Aq)$	
			Berechnung	Versuch
$\frac{1}{2}$	0,423	— 455c	— 1279c	— 1247c
1	0,667	— 892	— 1691	— 1688
2	0,845	— 223	— 1870	— 1878
4	0,921	— 122	— 1917	— 1896

Es ist hier die gröfste Abweichung zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen 32c oder 2 pro mille der Neutralisationswärme.

In den Versuchen No. 36 und 37 ist die Wärmetönung bestimmt für den Procefs

$$(Na\,Cl\,Aq,\ \gamma\ddot{S}Aq);$$

es ist für diesen Fall die Reactionsformel

$$(Na\,Cl\,Aq,\ \gamma\ddot{S}Aq) = 2072^c \cdot x + x\left(\dot{Na}\ddot{S}Aq,\ \frac{\gamma - x}{x}\ddot{S}Aq\right)$$

indem

$$x = -\tfrac{1}{6}(1 + \gamma - (\sqrt{1+\gamma})^2 + 12\gamma).$$

Durch Berechnung erhält man folgende Werthe

γ	x	$x\left(\dot{Na}\ddot{S}Aq, \frac{\gamma - x}{x}\ddot{S}Aq\right)$	$(Na\,Cl\,Aq, \gamma\ddot{S}Aq)$	
			Berechnung	Versuch
1	0,333	— 393c	257c	244c
2	0,458	— 600	292	336

Auch hier ist die Uebereinstimmung hinlänglich grofs; denn die gröfste Differenz ist 44c oder 3 pro mille der Neutralisationswärme.

Es zeigt sich also in allen Anwendungen, welche wir von der Guldberg'schen Formel gemacht haben, eine

grofse Annäherung zwischen dem aus dieser Formel berechneten und dem aus den Versuchen abgeleiteten Werthe für die Gröfse der Zersetzung, und es ist defshalb wahrscheinlich, dafs diese Formel einigermaafsen der Wahrheit entspricht. Die Gröfse u in diesen Formeln ist nichts anderes als das Verhältnifs der Avidität der gleichzeitig wirkenden Säuren. Bezeichnet A und A' die beiden Säuren, deren Avidität zur Basis B gleich a und a' ist, dann ist für den Procefs (BA_1A') der Coëfficient $u = \frac{a'}{a}$ und für den umgekehrten Procefs (BA'_1A) der Coëfficient $\frac{1}{u} = \frac{a}{a'}$; aber dieses Verhältnifs ist eben dasselbe, was ich mit Avidität bezeichne. Ist die Avidität der beiden Säuren gleich grofs, also $u = 1$, dann ist

$$x = \frac{\alpha\beta - \gamma\delta}{\alpha + \beta + \gamma + \delta}$$

und ist ferner $\gamma = \delta = 0$, dann wird

$$x = \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta}$$

dieses ist aber dieselbe Formel wie (5), welche den Ausdruck für die Berthollet'sche Theorie bildet, und es ist diese demnach nur im speciellen Fall der allgemeineren Formel gültig für Säuren, deren Avidität gleich grofs ist.

Aus dieser Abhandlung resultirt demnach mit Rücksicht auf das vorliegende Thema:

1) Wenn zwei Säuren in wäfsriger Lösung gleichzeitig auf eine Basis einwirken, deren Menge unzureichend ist um sie beide vollständig zu neutralisiren, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren, so dafs sich zwei Salze bilden, und ein Theil beider Säuren im freien Zustande in der Lösung bleibt.

2) Hieraus folgt, dafs wenn auf ein Salz eine Säure reagirt, dessen Neutralisationswärme gröfser ist als die der Säure des Salzes entsprechende, so ist die Reaction von einer Entwickelung von Wärme begleitet; wenn dagegen die Säure des Salzes die gröfste Neutrali-

sationswärme besitzt, so ist die Reaction von einer Wärmeabsorption begleitet.

3) *die Basis theilt sich zwischen den Säuren nicht nach dem Berthollet'schen Gesetze*, welches eine Theilung im Verhältnifs zur Anzahl der Aequivalente der Säuren fordert.

4) **Auch theilt sich die Basis zwischen den Säuren nicht im Verhältnifs zur Affinität derselben zur Basis, wenn man als Maafs für die Affinität die Neutralisationswärme betrachten will.**

5) **Die Stärke, mit welcher die Säuren nach Neutralisation streben, bezeichne ich durch *Avidität*.**

6) **Wenn zwei Säuren in wäfsriger Lösung auf eine Basis einwirken, und von jedem der drei Stoffe ein Aequivalent zugegen ist, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren im Verhältnifs zur Avidität. Wenn z. B. 1 Aeq. Natron auf 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Schwefelsäure gleichzeitig einwirkt, und sich $\frac{2}{3}$ Aeq. des Natrons mit Salpetersäure, $\frac{1}{3}$ Aeq. mit Schwefelsäure verbindet, dann verhält sich die Avidität der Salpetersäure zu der der Schwefelsäure wie $\frac{2}{3}:\frac{1}{3}$ oder wie 2 : 1.**

7) **Wirken die Säuren in einem andern Mengen-Verhältnifs auf die Basis als eben angegeben, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren im Verhältnifs zur Avidität und der Anzahl Aequivalente, welche zugegen sind; für solche Fälle entspricht die Theilung der Basis zwischen den Säuren mit befriedigender Genauigkeit der von Hrn. Guldberg gegebenen theoretischen Formel.**

Kopenhagen den 18. Juli 1869.

IX. *Ueber die Verbindungen des Alkohols mit Wasser; von D. Mendelejeff,*

Professor an der Universität zu St. Petersburg.

Im Auszuge aus d. russischen Originalarbeit von Victor Richter *Mag. chem.*

Die chemischen Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen sind bis jetzt viel zu wenig untersucht, als sie es ihrer Bedeutung nach verdienen. Die Aehnlichkeit derselben mit den bestimmten chemischen Verbindungen ist aus der Veränderung in den Eigenschaften zu ersehen, welcher die erzeugenden Körper bei der Bildung beider Arten von Verbindungen unterliegen. Wir haben Ursache zu vermuthen, dafs das atomistische Grundgesetz auch für die unbestimmten Verbindungen einige Geltung hat; als Hauptgrundlage dafür dient die schon lange ausgesprochene Ansicht, dafs bei Mischungen die gröfste Veränderung in den Eigenschaften dann stattfindet, wenn die Mengen der Körper in einem Atomenverhältnisse stehen. Die Untersuchungen darüber beziehen sich hauptsächlich auf die Verbindung der Volumen bei Mischungen. Wenn die Ansicht von dem Zusammenfallen des Maximums der Contraction mit Atomenverhältnissen bewiesen wäre, so könnte diese Gesetzmäfsigkeit zur Grundlage dienen für die Auffindung der Gesetze, nach welchen die unbestimmten chemischen Verbindungen stattfinden. Indessen kann die Richtigkeit dieser Ansicht noch nicht für streng bewiesen erachtet werden, weil die Untersuchungen darüber, wegen ihrer Unvollständigkeit und geringer Genauigkeit, nicht genügend sind. Einige Untersuchungen sogar, wie die von Bineau über die Mischungen von Wasser und Schwefelsäure, wiedersprechen dieser angenommenen Gesetzmäfsigkeit.

Vorstehende Untersuchung ist in der Absicht unternommen, zu einem endgültigen Resultate über diese Frage zu gelangen, bis zu der Genauigkeit, welche die uns zu Ge-

bote stehenden Untersuchungsmittel gestatten. Ich habe dazu zuerst die Mischungen von Alkohol und Wasser gewählt.

Da es sich hierbei um eine genaue Bestimmung der specifischen Gewichte handelt, so habe ich es für nöthig erachtet an den dazu existirenden Methoden einige Veränderungen und Verbesserungen anzubringen. Ferner bin ich bemüht gewesen alle Versuchsfehler aufzufinden, die unvermeidlichen ihrer Gröfse nach festzustellen, und die Fehlergränze für die Endresultate im Voraus zu berechnen. Nur die innerhalb dieser theoretisch möglichen Fehlergränze liegenden Beobachtungen dürfen in Anschlag gebracht werden. Nach diesen Anforderungen war es ebenfalls nöthig die existirenden Beobachtungen zu prüfen und darnach zu schätzen.

Erster Theil.

Ueber die Contraction bei Mischungen und die darüber existirenden Beobachtungen.

Eine directe Bestimmung (dem Volum nach) der Contraction bei den Mischungen von Flüssigkeiten gewährt wenig Genauigkeit, da Volumbestimmungen unsicherer sind als Gewichtsbestimmungen. Deshalb ist die Contraction fast immer indirect, durch Berechnung, bestimmt worden aus dem specifischen Gewicht und dem Procentgehalt der Bestandtheile. Bedeutet D das spec. Gewicht einer Flüssigkeit bei t Grad, d das spec. Gewicht der andern Flüssigkeit, S das spec. Gewicht ihrer Mischung, in welchem P Theile der ersten und p der andern Flüssigkeit sich befinden, so ist $\frac{P}{D}+\frac{p}{d}$ das Volum vor der Mischung, und $\frac{P+p}{S}$ das Volum nach der Mischung. Die Contraction bei der Mischung beträgt daher:

$$\frac{P}{D}+\frac{p}{d}-\frac{P+p}{S}.$$

Man bezieht die Contraction entweder auf 100 Volume der resultirenden Flüssigkeit oder auf 100 Volume der er-

zeugenden Flüssigkeiten vor der Mischung. Bezeichnen wir erstere Contraction mit C, letztere mit K, so ist:

$$C : \frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P+p}{S} = 100 : \frac{P+p}{S};$$

folglich

$$C = 100\frac{PSd + pSD - dD(P+p)}{(P+p)dD}$$

und

$$K : \frac{P}{D} + \frac{p}{d} - \frac{P+p}{S} = 100 : \frac{P}{D} + \frac{p}{d};$$

$$K = 100\frac{PdS + pDS - dD(P+p)}{PdS + pDS}.$$

Gewöhnlich drückt man die Mengen der Bestandtheile in Procenten aus (d. h. $P = 100 - p$); demnach ist:

$$C = pS\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + S\frac{100}{D} - 100 \quad . \quad . \quad . \quad \text{I}$$

und

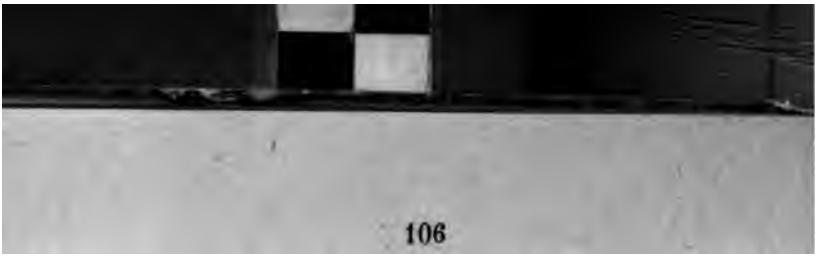
$$K = 100\frac{100dS - pdS + pDS - 100dD}{100dS - pdS + pDS}$$

$$= 100 - \frac{10000}{pD\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D}\right) + S\frac{100}{D}} = 100 - \frac{10000}{100 + C} \quad \text{II}$$

Zur Bestimmung des Maximums der Contraction ist es gleich ob wir K oder C betrachten, weil in beiden Fällen dem Maximum der Contraction derselbe Werth der Veränderlichen (p) entspricht. Man ersieht das leicht, indem man p für die Veränderliche annimmt und S durch Function $p(F(p))$ ausdrückt, wenn man beide Ausdrücke differentiirt und den ersten Differentialquotienten gleich 0 setzt; in beiden Fällen erhält man denselben Werth für p.

Wir werden in der Folge für die Contraction den erstern Ausdruck gebrauchen; wir nennen also Contraction die Anzahl Volume, um welche die Summe der Volume der Bestandtheile 100 Volume der resultirenden Mischung übertrifft.

Um zu einem sichern Resultate für die Contraction zu gelangen, mufs man den gröfsten Fehler in der Bestimmung derselben nach Gleichung I kennen. Wenn wir, so zum Beispiel, bestimmt haben, wann das Maximum der Contraction



eintritt, und zu erfahren wünschen, ob dieselbe mit Atommengen der Bestandtheile zusammenfällt, so müssen wir, nach der Methode der kleinsten Quadrate, eine Function finden, die am wahrscheinlichsten die Abhängigkeit der Contraction von p ausdrückt und darauf den Procentgehalt bestimmen, bei welchem am *wahrscheinlichsten* das Maximum der Contraction stattfindet. Wenn wir nun den gröfsten Fehler bei der Bestimmung der Contraction kennen, so können wir die Gränzen bestimmen, innerhalb derer sich das Verhältnifs befinden mufs, bei welchem das Maximum der Contraction stattfindet.

Um den gröfsten Fehler zu bestimmen, der sich in der Contraction befinden kann, mufs man die gröfsten Fehler kennen die in den Gröfsen p, S, d und D, d. h. im Procentgehalt und in den specifischen Gewichten vorkommen können. Bezeichnen wir die ihnen entsprechenden gröfsten Fehler mit $a(C)$, $a(p)$, $a(S)$, $a(d)$ und $a(D)$, so mufs $a(C)$ in jedem einzelnen Falle vermittelst der anderen Gröfse bestimmt werden. Aus Gleichung I ist ersichtlich, dafs:

$$C+a(C)=(S+a(S))\,(p+a(p))\left[\frac{1}{d-a(d)}-\frac{1}{D-a(D)}\right]$$
$$+(S+a(S))\frac{100}{D+a(D)}-100 \quad \text{III}$$

Indem man die Division ausführt und die Potenzen von $a(d)$ und $a(D)$ vernachlässigt, erhält man:

$$\frac{1}{d-a(d)}-\frac{1}{D+a(D)}=\frac{1}{d}-\frac{1}{D}+\frac{a(d)}{d^2}+\frac{a(D)}{D^2} \quad \text{IV}$$

$$\frac{100}{D+a(D)}=\frac{100}{D}-\frac{100\,a(D)}{D^2} \quad \text{V}$$

Durch Einsetzen von I, IV und V in III ergiebt sich:

$$pS\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+S\frac{100}{D}-100+a(C)$$
$$=(S+a(S))\,(p+a(p))\left[\frac{1}{d}-\frac{1}{D}+\frac{a(d)}{d^2}+\frac{a(D)}{D^2}\right]$$
$$+(S+a(S))\left[\frac{100}{D}-\frac{100\,a(D)}{D^2}\right]-100.$$

Durch Aufheben der Klammern, Vernachlässigung der Potenzen der Fehler und durch Verkürzungen erhalten wir:

$$a(C) = a(S)\left[p\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right)+\frac{100}{D}\right]$$
$$+ a(d)\frac{S}{d^2}p + a(D)\frac{S}{D^2}(p-100) + a(p)S\left(\frac{1}{d}-\frac{1}{D}\right) \quad \text{VI}$$

Wenn ein Bestandtheil Wasser ist und p den Procentgehalt des andern Körpers bezeichnet, so kann man $D = 1$ und $a(D)$ gleich 0 setzen

$$a(C) = a(S)\left[p\left(\frac{1}{d}-1\right)+100\right] + a(d)\frac{Sp}{d_1}$$
$$+ a(p)S\left(\frac{1}{d}-1\right) \quad \text{VII}$$

Hiernach kann man für jeden Fall den gröfsten Fehler in der Contraction bestimmen, wenn man die Fehler beim Bestimmen der spec. Gewichte und des Procentgehaltes kennt.

Der gröfste Fehler im Procentgehalt läfst sich aus folgenden Betrachtungen deduciren. Zur Bestimmung des Gewichtprocents der Substanz bedarf man wenigstens dreier Wägungen: 1) des leeren Gefäfses, 2) des Gefäfses mit einer der Flüssigkeiten, und 3) des Gefäfses mit beiden Flüssigkeiten. Bezeichnen wir diese drei Gewichte mit P, P_1 und P_2, so ist der Procentgehalt:

$$p = \frac{P_1 - P}{P_2 - P} \cdot 100.$$

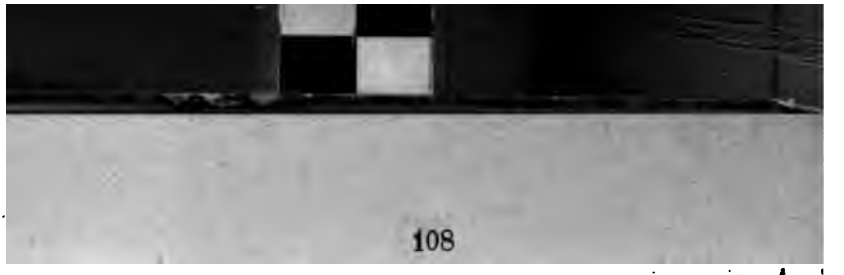
Beträgt nun der Fehler beim Wägen $a(P)$ so ist:

$$p + a(p) = \frac{P_1 + a(P) - (P - a(P))}{P_2 - a(P) - (P - a(P))} \cdot 100$$

und daraus:

$$a(p) = a(P) \cdot \frac{200}{P_2 - P} \quad \text{VIII}$$

Bedeutend gröfser ist der *Fehler in der Bestimmung des spec. Gewichtes.* Das spec. Gewicht ist gleich dem Gewicht divid. durch das Volum $S = \frac{P}{V}$. Das Gewicht der Flüssigkeit bestimmt sich aus 2 Wägungen $P = P_2 - P_1$; das Volum aus zwei Volummessungen (das eine Mal mit Wasser und das andere Mal mit der Flüssigkeit) und aus zwei Wägungen, des leeren und des mit Wasser gefüllten Gefäfses,



$V = P_2 - P_1$. Aufserdem entsteht hier noch ein Fehler aus der Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeit. Aus diesen Daten läfst sich der Fehler im spec. Gewichte bestimmen. Bezeichnen wir mit $a(P)$ den Fehler beim Wägen, mit $a(V)$ den Fehler beim Ablesen der Volume, mit $a(t)$ den Fehler in der Temperatur: es sey ferner K die Veränderung des spec. Gewichtes für 1 Grad Celsius, so ist:

$$S + a(S) = \frac{P_2 + a(P) - (P_1 - a(P))}{P_2 - a(P) - (P - a(P)) - 2a(V)} + Ka(t)$$

daraus folgt

$$a(S) = \frac{2}{V}[Sa(V) + a(P)] + Ka(t)$$

Bei gewöhnlichen Bestimmungen, wenn das Volum des Körpers gegen 20 CC. beträgt, das spec. Gew. ungefähr 1 ist, der Fehler beim Wägen 0,001, der Fehler beim Bestimmen des Volums 0,001 und der Fehler beim Thermometer 0,1 beträgt, und wenn K 0,0009 gleich kommt (bei Alkohol z. B. 0,00084), so erweist sich der Fehler, der im spec. Gewicht vorkommen kann, ungefähr auf 0,0003.

Indem man die Ausdrücke VIII und IX in VII einführt und noch annimmt, dafs d und S gleich 1 sind (bei jedem andern Werthe von d und S erhält man ein gröfseres Resultat), und dafs $a(S)$ und $a(d)$ ebenfalls gleich sind, so erhält man folgenden Ausdruck für den gröfsten Fehler in der Contraction:

$$a(C) = (100 + p)a(S)$$

oder

$$a(C) = \frac{200 + 2p}{V}[a(V) + a(P)] + (100 + p)Ka(t).$$

Man ersieht hieraus, dafs die Hauptaufmerksamkeit beim Bestimmen der Contraction auf die Genauigkeit der spec. Gewichte gerichtet seyn mufs.

Die eben beschriebene Methode den gröfsten Fehler in der Contraction zu bestimmen, giebt für die Prüfung unvollständig beschriebener Untersuchungen einen kleinern Werth als den wirklichen gröfsten Fehler, da nach denselben nur die unvermeidlichen Fehler berücksichtigt werden. In Wirklichkeit finden häufig noch andere Fehler statt, und wir er-

halten daher, indem wir sie nicht berücksichtigen, eine geringere Fehlergränze als wirklich stattfindet.

Wenn wir nach diesen Grundsätzen die vorhandenen Untersuchungen über das Zusammenfallen der Contraction mit Atomverhältnissen prüfen, so kommen wir zu dem Schlufs, dafs dieselben nicht zur Entscheidung dieser Frage genügen.

Von den Mischungen des Wassers sind am besten diejenigen mit Schwefelsäure und Alkohol untersucht.

Für die Schwefelsäure liegen hauptsächlich die Untersuchungen von Ure, Parkes, Delezenne, Bineau und Kremers vor. Ure sprach zuerst die Ansicht aus, dafs ein Maximum der Contraction bei einer Zusammensetzung der Mischung nach der Formel $SH^2O^4 + 2H^2O$ stattfinde. Dasselbe wurde von Kopp [1]) aus den Versuchen von Delezenne und Ure, und von Langberg [2]) aus den Versuchen von Ure und Parkes abgeleitet. Bineau [3]) hingegen schliefst aus seinen Versuchen, dafs das Maximum der Contraction nicht mit Atomverhältnissen zusammenfalle.

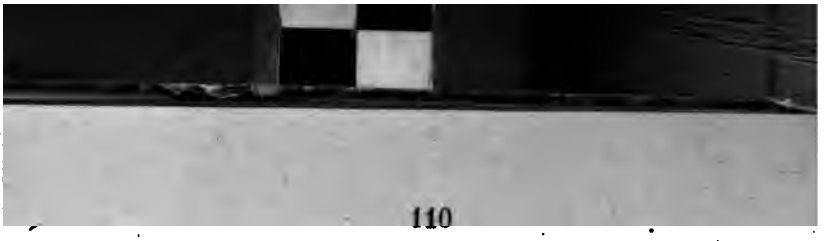
Betrachten wir die Untersuchungen Bineau's etwas näher. Bineau giebt seine spec. Gewichte mit drei Decimalen, wir folgern daraus, dafs der gröfste Fehler in denselben 0,0009 betrage. Den Procentgehalt giebt Bineau nur mit einer Decimale an, weshalb wir als gröfsten Fehler in demselben 0,09 annehmen dürfen. Das spec. Gewicht 75 Proc. Schwefelsäure ist nach ihm = 1,688, dasjenige der wasserfreien Schwefelsäure 1,857. Aus diesen Angaben bestimmt sich der gröfste Fehler in der Contraction nach der Formel VII [4]) zu:

1) Kopp: Phys. chem. Beiträge Bd. I, 1841, S. 92.

2) Langberg: *Nyt Magazin for Naturvidenskaberne. Bind* 319 im Auszuge in Fortschritte der Physik im Jahre 1849, S. 224.

3) Bineau: *Ann. de Chim. et de Phys.* 1848 (3) *T. XXIV, p.* 340.

4) Nach dieser Formel ergiebt sich $\frac{1}{d} - 1$ negativ, da er positiv seyn mufs, so mufs man an dessen Stelle den Ausdruck $1 - \frac{1}{d}$ setzen.



$a(C) = 0{,}0009[134{,}6 + 36{,}7] + 0{,}09 \cdot 0{,}78 = 0{,}22.$

Nehmen wir sogar an, der Fehler in der Contraction betrage nur 0,1, so kann man für das ganze Intervall von 70 bis 80 Proc. nicht entscheiden, wo das Maximum der Contraction liegt, da in diesem Intervall nach den Ergebnissen von Bineau die Contraction von 10,38 bis 10,21 variirt. Man ersieht daraus, da die Zusammensetzung $SH^2O^4 + 2H^2O$ in diesem Intervall liegt, dafs die Ergebnisse von Bineau keineswegs gegen die angenommene Gesetzmäfsigkeit sprechen.

Die übrigen Untersuchungen sind ebenfalls nicht genau oder nicht vollständig genug um entscheidend zu seyn. Aufserdem sind fast alle (mit Ausnahme der von Kremers) nur bei einer oder zwei Temperaturen ausgeführt; die Frage über das Maximum der Contraction kann aber nur dann für entschieden betrachtet werden, wenn es sich erweist, dafs das Maximum bei allen Temperaturen dasselbe bleibt.

Vollständiger sind die Untersuchungen über die Mischungen von Alkohol in Wasser. Wir treffen hier zuerst auf die sehr sorgfältigen und vollständigen Untersuchungen von Gilpin, niedergelegt in *Gilpin's Tables for spirituous liquors. Trans. of the royal society of London* 1792 bis 1794. Gilpin kannte noch nicht absoluten Alkohol, er nahm zu seinen Mischungen solchen, den man durch Destillation erhalten kann; das spec. Gew. desselben war bei 60° F. 0,82500 (bezogen auf Wasser von 60° F.).

Wir wollen hier nach Möglichkeit den Grad der Genauigkeit der Beobachtungen von Gilpin bestimmen und in derselben die Correctionen einführen, die man jetzt zu machen pflegt.

Wir sehen, dafs zur Bestimmung der Fehlergränzen bei den spec. Gew. (nach Formel IX) man das Volum des Apparates, die Empfindlichkeit der Waage und die Fehler beim Bestimmen der Volume in der Temperatur kennen mufs. Gilpin gebrauchte zu seinen Bestimmungen ein Fläschchen mit einer Barometerröhre, deren innerer Durchmesser 0,25 Zoll = 0,635 Centimeter betrug. Das Volum des Ge-

fäfses bis zum Strich in der Röhre enthielt 2965 Gran Wasser von 60° F. oder 192,333 CC. Die Waage war bis zu 0,01 Gran = 0,0006 Grm. empfindlich, indessen war die Genauigkeit beim Wägen kaum so grofs, da die Empfindlichkeit gewöhnlich bei unbelasteter Waage bestimmt wird. Wir nehmen diese Empfindlichkeit der Waage an, weil alle Gewichte Gilpin's nur die hundertstel Grane angeben. Den Fehler beim Bestimmen der Volume mufs man gleich einer Flüssigkeitssäule in der Röhre von 0,05 Centm. Höhe setzen; da der Durchmesser der Röhre 0,635 Cm. betrug, so entspricht eine Höhe von 0,05 Cm. einem Volum von 0,0158 CC. Nach der Construction des Thermometers zu urtheilen kann man den Fehler beim Ablesen der Temperatur auf 0,1° C. schätzen. Da aber die gewünschte Temperatur der Flüssigkeit nicht in einem constanten Bade sondern durch Abkühlenlassen derselben erreicht wurde, so kann man meiner Ansicht nach den Fehler in der Temperatur nicht unter 0°,2 C. annehmen, wovon ich mich auch durch einen Versuch unter ähnlichen Umständen überzeugt habe.

Nach diesen Daten ergeben sich folgende gröfsten Fehler $a(S)$ in den spec. Gewichten nach Formel IX von 0,83, 0,9 und 0,95:

$$a(0{,}83) = \frac{0{,}0274}{192{,}3} + 0{,}2 \,.\, 0{,}00085 = 0{,}00031$$

$$a(0{,}9) = \frac{0{,}0296}{192{,}3} + 0{,}2 \,.\, 0{,}00082 = 0{,}00031$$

$$a(0{,}95) = \frac{0{,}0300}{182{,}3} + 0{,}2 \,.\, 0{,}00066 = 0{,}00029.$$

Aufser diesen Fehlern in den Bestimmungen Gilpin's kommt bei niedrigen Temperaturen noch ein anderer vor, dessen Gröfse schwer zu bestimmen ist. Aus der Beschreibung seines Apparats geht nämlich hervor, dafs die Wägungen in diesem Falle nicht bei gewöhnlicher, sondern bei niedriger Temperatur vorgenommen werden mufsten, da das Gefäfs keinen Raum hatte die sich ausdehnende Flüssigkeit aufzunehmen. Wenn so z. B. das Gefäfs bei

30° F. gefüllt war, so konnte es nur, der Ausdehnung der Flüssigkeit wegen, bei höchstens 40° F. = +5° C. gewogen werden. (Die Röhre an dem Gefäfse, das 192,3 Cc. faſste, war nur 1,5 Zoll = 3,81 Cm. hoch und 0,25 Zoll weit.) Da nun bei so niedriger Temperatur die Wägungen weniger genau sind, so müssen auch die Bestimmungen von Gilpin bei niedrigen Temperaturen mit einem gröfseren Fehler behaftet seyn, was auch meine späteren Versuche bestätigen.

Aufserdem sind die specifischen Gewichte und der Procentgehalt noch mit einem Fehler behaftet, da die Wägungen nicht auf den luftleeren Raum reducirt sind. Man kann die Correction dafür leicht nachträglich anbringen. Bezeichnen wir mit P_1 das scheinbare Gewicht des Fläschchens mit Alkohol, mit P_2 das scheinbare Gewicht des Fläschchens mit Wasser, und mit P_3 das Gewicht des Fläschchens, so ist das spec. Gewicht, ohne Reduction auf den luftleeren Raum:

$$S_1 = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3} \quad \ldots\ldots \quad \text{X.}$$

Das wahre Gewicht ist gleich dem scheinbaren, plus dem Gewichte der durch den zu wägenden Körper verdrängten Luft, minus dem Gewicht der durch die Gewichtstücke verdrängten Luft; das corrigirte spec. Gewicht beträgt daher:

$$S = \frac{P_1 + e\left(\frac{P_1 - P_3}{S} + M - \frac{P_1}{N}\right) - P_3 - e\left(M - \frac{P_3}{N}\right)}{P_2 + e\left(\frac{P_2 - P_3}{1} + M - \frac{P_2}{N}\right) - P_3 - e\left(M - \frac{P_3}{N}\right)} \quad \text{XI,}$$

M bedeutet hier das Volum der durch das leere Fläschchen verdrängten Luft, N das spec. Gew. der Gewichtsstücke, und e das Gewicht eines Cubikcent. Luft. Durch Reductionen und Vernachlässigung der Glieder, die Potenzen von e zum Factor haben, erhält man:

$$S = \frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3 + e\left(P_2 - P_3 - \frac{P_2 - P_3}{N}\right)} + e\,\frac{\frac{P_1 - P_3}{S} - \frac{P_1 - P_3}{N}}{P_2 - P_3}$$

$$S = \frac{P_1 - P_2}{P_2 - P_3} - e(P_1 - P_3)(P_2 - P_3)\frac{1 - \frac{1}{N}}{(P_2 - P_3)^2}$$

$$+ e(P_1 - P_3)\frac{\frac{1}{S} - \frac{1}{N}}{P_2 - P_3}$$

$$S = \frac{P_1 - P_2}{P_2 - P_3} + e\frac{P_1 - P_3}{P_2 - P_3}\left(\frac{1}{S_1} - 1\right)$$

und indem man X einsetzt:

$$S = S_1 + e(1 - S_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XII.}$$

Man ersieht daraus, dafs die Veränderung des Gewichtes eines Cubikcent. Luft nur einen geringen Einflufs auf die *Correction des spec. Gewichtes hat*; wir können daher das Gewicht eines Cubikcent. Luft zu 0,0012 setzen. Wir finden hiernach folgende Correctionen für die spec. Gewichte von Gilpin

Spec. Gewicht ohne Correct. auf den luftleeren Raum	Correction $e(1 - S_1)$ für d. luftleeren Raum
0,79	+ 0,00025
0,85	+ 0,00018
0,90	0,00012
0,95	0,00006
0,00	0,00000

Man ersieht hieraus, dafs die Correction für die Luft für spec. Gewichte, die geringer als 1 sind, nicht vernachlässigt werden darf.

Dagegen ist die Correction der Wägungen auf den luftleeren Raum für die Bestimmung des *Procentgehalts* (p) des Alkohols so gering, dafs sie innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler fällt. Wenn das Gewicht der Flüssigkeit 500 Gr. beträgt und der Fehler beim Wägen 0,02 ist, so finden wir nach Formel VIII den Fehler im Procentgehalt, der durch ungenaues Wägen verursacht wird, zu 0,008 Proc. Die Correction für den Procentgehalt an Alkohol, die durch das Wägen in der Luft bedingt ist, ergiebt sich folgendermaafsen. Der Procentgehalt ohne Correction (p_1) ist

$$p_1 = \frac{P_1 - P}{P_2 - P}100.$$

P bedeutet hier das Gewicht des Gefäfses, P_1 dasjenige des Gefäfses mit Alkohol und P_2 des Gefäfses mit Wasser. Indem wir die beobachteten Gewichte in wahre überführen, wie wir es für die Correction der spec. Gewichte gethan haben, und dann ähnliche Verkürzungen vornehmen, erhalten wir den wahren, corrigirten Procentgehalt (p):

$$p = p_1 + \varepsilon p_1 \frac{P_2 - P_1}{P_2 - P}\left(\frac{1}{S} - 1\right)$$

oder auch:

$$p = p_1 + \varepsilon p_1 \frac{100 - p_1}{100} \cdot \frac{1 - S}{S} \quad . \quad . \quad \text{XIII.}$$

S bedeutet hier das spec. Gewicht des zu den Mischungen genommenen Alkohols. Wenn wir $S = 0{,}825$ (wie es bei Gilpin war) und $\varepsilon = 0{,}0012$ setzen, so finden wir die gröfste Correction (d. h. für $p_1 = 50$) gleich 0,0063 Proc., was im spec. Gewicht einer Veränderung von nur 0,000010 entspricht.

Und so ist der *Fehler* und die *Correction für den Procentgehalt* bedeutend geringer als die *für das spec. Gewicht*, weshalb wir erstere in der Folge nicht mehr berücksichtigen werden.

Um die Resultate Gilpin's mit denen der übrigen Beobachter vergleichen und sie zur Bestimmung der Contraction benutzen zu können, mufs man die spec. Gewichte auf Wasser bei der gröfsten Dichte 4° C. beziehen und die Zusammensetzung der Mischungen in Procenten des absoluten Alkohols ausdrücken.

Ersteres ist ganz leicht, wenn man die Veränderung des Volumens, oder das spec. Gewicht des Wassers kennt. Das spec. Gewicht bezogen auf Wasser bei der gröfsten Dichte ist gleich $\frac{P_1}{P_2} : D_t$ oder $= \frac{P_1}{P_2 \cdot V_t}$, wo P_1 das Gewicht der Flüssigkeit bedeutet, P_2 das Gewicht des Wassers bei t Grad, D_t das spec. Gewicht des Wassers bei $t°$ C. und V_t das Volum des Wassers bei derselben Temperatur. $\frac{P_n}{P_2}$ ist das spec. Gewicht in Bezug auf Wasser bei t Grad; bezeichnen wir es mit S, so erhalten wir das spec. Gewicht in Bezug auf Wasser bei der gröfsten Dichte nach:

$$S = S_1 . D_t = \frac{S_1}{V_t} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XIV}$$

Und so mufs man zur gewünschten Reduction nur D_t oder V_t kennen. Der bequemeren Rechnung wegen setzen wir $D_t = 1 - d_t$ woraus $S = S_1 - S_1 d_t$. Das spec. Gewicht D_t des Wassers bei 60° F. = 15,55° C. (bei welcher Temperatur die Dichtigkeit des Wassers von Gilpin gleich 1 gesetzt wird) beträgt nach Kopp 0,99910, d_t *also* 0,00090. Hiernach berechnet sich nun leicht eine Tabelle zur Correction der spec. Gewichte von Gilpin:

Spec. Gew. (S_1) nach Gilpin	Correction $d_t . S_t$ für Wasser von 4° C.	Correction $d_t . S_1$ + der Correction für den luftleeren Raum
0,80 ...	—0,00072	—0,00049
0,85 ...	—0,00076	—0,00058
0,90 ...	—0,00081	—0,00069
0,95 ...	—0,00085	—0,00078
1,00	—0,00090	—0,00090.

Nach diesen Tabellen erhält man z. B. für den Normalalkohol von Gilpin bei verschiedenen Temperaturen folgende spec. Gewichte bezogen auf Wasser von + 4° C.:

	Spec. Gew. nach Gilpin	corrigirt. spec. Gew.
0° C.	0,83806 $\left(\frac{32°}{60^2}\text{ F.}\right)$ [1]	0,83750 $\left(\frac{0°}{4°}\text{ C.}\right)$
5° C.	0,83399 $\left(\frac{41°}{60°}\text{ F.}\right)$	0,83344 $\left(\frac{5°}{4°}\text{ C.}\right)$
10° C.	0,82977 $\left(\frac{50°}{60°}\text{ F.}\right)$	0,82922 $\left(\frac{10°}{4°}\text{ C.}\right)$
15,55° C.	0,82500 $\left(\frac{60°}{60°}\text{ F.}\right)$	0,82447 $\left(\frac{15,5°}{4°}\text{ C.}\right)$
20° C.	0,82118 $\left(\frac{68°}{60°}\text{ F.}\right)$	0,82066 $\left(\frac{20°}{4°}\text{ C.}\right)$
30° C.	0,81234 $\left(\frac{86°}{60°}\text{ F.}\right)$	0,81184 $\left(\frac{30°}{4°}\text{ C.}\right)$
35° C.	0,80788 $\left(\frac{95°}{60°}\text{ F.}\right)$	0,80738 $\left(\frac{35°}{4°}\text{ C.}\right)$

1) In dem neben dem spec. Gewicht eingeklammerten Bruch bedeutet die obere Zahl die Temperatur, bei welcher das spec. Gewicht der Flüssigkeit bestimmt wurde, die untere Zahl hingegen diejenige, bei welcher Wasser gleich 1 gesetzt wird.

Um ferner die Zusammensetzung der Alkoholgemenge von Gilpin in Procenten von wasserfreiem Alkohol ausdrücken zu können, mufs man den Gehalt des normalen Alkohols von Gilpin kennen. Bezeichnen wir ihn mit K, so ist der Procentgehalt an absolutem Alkohol in einer gegebenen Mischung gleich.

$$p = \frac{K}{100+B} \cdot 100 \text{ oder } p = \frac{K \cdot A}{A+100} \quad \ldots \text{ XV}$$

B bedeutet hier die Menge Wasser in 100 Theilen normalen Alkohols (der K Procent absoluten Alkohol enthält); A bedeutet die Menge des normalen Alkohols auf 100 Theile Wasser (siehe die zweite Tabelle von Gilpin).

Ich habe mich bei den Versuchen von Gilpin länger verweilt, weil sie die ausführlichsten sind und es daher nöthig war den Grad ihrer Genauigkeit festzustellen.

Weniger bedeutend für die Alkoholometrie sind die Untersuchungen von Lowitz, Richter, Meifsner, Delezenne und einiger Anderen; theils sind sie sehr unvollständig, theils mangelhaft beschrieben, theils auch nachweisbar sehr ungenau. Man ersieht das, wenn man nach diesen Beobachtungen den Gehalt des Normalalkohols von Gilpin zu bestimmen sucht. Derselbe enthält

nach Meifsner	89,63	Gewichtsprocente	absoluten Alkohols
nach Delezenne	90,33 u. 89,76	do.	do.
nach Lowitz	88,55	do.	do.

Von gröfserer Bedeutung sind die Untersuchungen von Tralles und von Gay-Lussac. Die Arbeit von Tralles ist uns nur nach einem Auszug von Gilbert[1]) bekannt. Es geht daraus hervor, dafs Tralles keinen absoluten Alkohol hatte, sondern den Alkohol von Lowitz und von Richter für solchen annahm, dessen specifisches Gewicht er für $\frac{60°}{60°}$ F. zu 0,7946 berechnete. Durch zwei Reihen von Versuchen bestimmte Tralles die Veränderung des specifischen Gewichtes beim Verdünnen von Alkohol

1) Gilbert: *Ann. d. Phys.* 1821, *T.* 38, *p.* 349.

mit Wasser (diese Daten sind bei Gilbert nicht angeführt). Er nahm dazu Alkohol vom specifischen Gewicht 0,7986 ($\frac{60°}{60°}$ F.) und fand, dafs der Normalalkohol von Gilpin 0,825 ($\frac{60°}{60°}$ F.) in 100 Gewichtstheilen 9,63 Theile Wasser und 90,37 Alkohol vom spec. Gwichte 0,7986 $\frac{60°}{60°}$ F. enthält. Ferner berechnete Tralles aus seinen Versuchen über die Veränderung des specifischen Gewichts verschiedener Mischungen (auf welche Art ist unbekannt), dafs sein Alkohol von 0,7986 ($\frac{60°}{60°}$ F.) 1,29 Gewichtsprocente Wasser und 98,71 Proc. absoluten Alkohol enthält und dafs der Normalalkohol von Gilpin 0,825 demnach $\frac{98,71 \times 90,37}{100} = 89,20$ Gewichtsprocente absoluten Alkohols enthält. Nachdem er so den Gehalt des Normalalkohols von Gilpin festgestellt, nahm Tralles alle übrigen Daten aus den Versuchen von Gilpin und legte sie seinen Tabellen zu Grunde. Den Fehler in den Versuchen von Tralles mufs man wenigstens zu 0,00015 annehmen, da um so viel vier verschiedene Bestimmungen desselben Alkohols differiren. Der wichtigste Theil der Untersuchungen von Tralles, die Veränderung des specifischen Gewichtes mit dem Procentgehalt, von 0,7986 bis 0,8250, ist uns unbekannt geblieben.

Gay-Lussac scheint sehr ausführliche Untersuchungen angestellt zu haben, doch sind dieselben uns leider nur in kurzen Auszügen bekannt geworden, in seiner *Instruction pour l'alcoolométre* 1824, in Berzelius Lehrbuch der Chemie und in der von Collardeau [1]) publicirten Tabelle. Gay-Lussac's absoluter Alkohol hatte ein specifisches Gewicht von 0,7947 ($\frac{15°}{15°}$ C.); nach seinen Daten berechnet sich, dafs der Normalalkohol von Gilpin 0,82494 ($\frac{15°}{4°}$ C.) 89,14 Proc. absoluten Alkohol enthält.

1) Collardeau: *Comptes rendus, LIII, p.* 925.

Trotz der bekannten Genauigkeit der Untersuchungen von Gay-Lussac kann man seine Resultate nicht den andern vorziehen, da seine Untersuchungsmethode uns nicht bekannt ist. Uebrigens sind seine Resultate sehr mit denen von Gilpin übereinstimmend, wenn man an letzteren alle die Correctionen anbringt, die wahrscheinlich auch Gay-Lussac berücksichtigt hat, und wenn man den Procentgehalt des Normalalkohols von Gilpin (nach Gay-Lussac) zu 89,14 Proc. annimmt.

Unter den neueren Bestimmungen zeichnen sich durch grofse Genauigkeit und Ausführlichkeit diejenigen von Fownes[1]) und von Drinkwater[2]) aus. Beide richteten ihre Aufmerksamkeit auf absoluten Alkohol; ersterer bestimmte das specifische Gewicht desselben zu 0,7938 $\left(\frac{60°}{60°}\text{F.}\right)$, letzterer zu 0,793811 $\left(\frac{60°}{60°}\text{F.}\right)$. Beide untersuchten den Einfluſs der Zeit auf die Contraction und fanden keinen; beide bestimmten die specifischen Gewichte bei 60° F. Die Genauigkeit dieser Untersuchungen ist so ziemlich dieselbe, obgleich diejenigen von Drinkwater mit gröfserer Sorgfalt ausgeführt sind; sie differiren nie um mehr als 0,00030. Sie stimmen innerhalb der Gränzen der Genauigkeit mit den Resultaten von Gilpin überein, wenn man berücksichtigt, daſs der Procentgehalt des Normalalkohols von Gilpin nach Fownes 89,154 beträgt[3]). Wenn man nach den von mir entwickelten Methoden den gröfsten Fehler in den spec. Gewichten nach Fownes und Drinkwater bestimmt (wie ich es für die Untersuchungen von Gilpin deutlich dargelegt habe), so ergiebt sich derselbe zu 0,00025. Da die Untersuchungen von Fownes und Drinkwater nur höchstens um 0,00030 differiren, so ergiebt sich daraus, daſs sie in den Gränzen ihrer Genauigkeit richtig sind.

1) Fownes: *Phil. Trans.* 1847.

2) Drinkwater: *Philos. Mag.* 1848, *Vol.* 32, *p.* 123.

3) In der Vergleichung dieser Untersuchungen, die Baumhauer giebt (*Mémoire sur la densité d'alcool et d'eau. Amsterdam* 1860, *p.* 21) finden sich in seinen Reductionen und Correctionen häufige Fehler.

Mc. Culloh kommt in seinem officiellen Berichte [1]) über die alkoholometrischen Bestimmungen nicht zu diesem Schlufs, weil er nicht die gehörigen Correctionen berücksichtigt. Seine eigenen Bestimmungen, die er zum Schlusse giebt, sind weniger genau als die von Gilpin, Fownes und Drinkwater. Mc. Culloh hatte weniger absoluten Alkohol und wiederholte Bestimmungen derselben Mischung differirten bei ihm bedeutend. Der gröfste Fehler in seinen Bestimmungen berechnet sich mindestens zu 0,0004.

Es erübrigt noch die Untersuchungen von Baumhauer [2]) etwas näher zu betrachten. Baumhauer hat zwei Untersuchungsreihen ausgeführt: er bestimmte die spec. Gewichte verschiedener Mischungen, und dann die Ausdehnung dieser Mischungen für Temperaturen von 0 bis 30° C.

Zur Bestimmung der spec. Gewichte gebrauchte Baumhauer die hydrostatische Methode. Der angewandte Glaskörper hatte ein Volumen von 12,865 Gr., die Genauigkeit beim Wägen betrug 0,001, diejenige beim Bestimmen der Temperatur 0,1° C., der Fehler im Volum mufs als unbedeutend betrachtet werden. Aus diesen Daten bestimmt sich der gröfste Fehler in den spec. Gewichten von Baumhauer zu 0,00024.

Der Fehler in der Bestimmung des Procentgehalts der Mischungen ergiebt sich (da $a(P)$ wenigstens $= 0{,}001$ betrug und die Menge der Flüssigkeit nicht mehr als 95 Gr. war) zu mindestens 0,002. Wenn man aber berücksichtigt, dafs bei hydrostatischen Wägungen der Gehalt des Alkohols stets wechselt, so mufs der Fehler in Procentgehalt $a(p)$ mindestens $= 0{,}05$ gesetzt werden, wie es auch mir einige Versuche gezeigt haben. Einem solchen Fehler im Procent (von 0,05) entspricht für 81,7 Proc. Alkohol ein Fehler im specifischen Gewicht von 0,000125. Der ganze Fehler im

1) *30th. Congress (Senate). Ed. Dol. N.* 50 *1. session. Reports from the Secretary of the Treasury of scientific investigations etc. by Professor Mc. Culloh. Washington* 1848.

2) *Mémoire sur la densité, la dilatation etc. de l'alcool etc. Amsterdamm* 1860.

spec. Gewicht für jede Bestimmung beträgt daher 0,00024 + 0,00012 = 0,00036. In der That differiren bei Baumhauer verschiedene Bestimmungen derselben Mischung um 0,00060.

Die Bestimmungen über die Ausdehnung wurden von Baumhauer in einem Dilatometer ausgeführt. Ich bemerke zuerst, dafs die dazu dienenden Mischungen schon dieselben waren, die zur hydrostatischen Wägung benutzt werden, also schon ihren Gehalt verändert hatten. Die Temperatur des Bodens, in welcher der Apparat getaucht war, wurde durch Abkühlenlassen hervorgebracht, indem ein Luftstrom durch dasselbe strich. Unter solchen Bedingungen beträgt, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, der Fehler in der Temperaturbestimmung der angewandten Mischung (bei Temperaturen die nicht 0° C. sind) zum Mindesten 0,5° C. Da nun ein Unterschied von 1° C. das Volum starker Alkohole um 0,0010 verändert, so mufs man in der Ausdehnung Fehler von 0,0005 voraussetzen was einen Fehler im specifischen Gewichte von 0,00040 bis 0,00050 entspricht.

Man ersieht hieraus, dafs die Resultate von Baumhauer nicht mehr, wenn nicht weniger, Zutrauen verdienen als die seiner Vorgänger; namentlich kann man keine Bedeutung dem Unterschiede zwischen seinen Ausdehnungsgröfsen und den nach Gilpin berechneten zuschreiben. Dieser Unterschied zwischen den Resultaten von Gilpin und Baumhauer hat mich eben zur vorliegenden Arbeit veranlafst.

Wir sehen so, dafs die genauesten vorliegenden Untersuchungen Fehler im specifischen Gewicht von 0,0002 und im Procentgehalt von 0.025 zulassen; woraus allein sich der gröfste Fehler in der Contraction für 50 Proc. Alkohol zu 0,028 berechnet. Nimmt man aber noch hierzu die Ungenauigkeit in der Bestimmung des specifischen Gewichts von absolutem Alkohol (die genauesten Bestimmungen ergeben Differenzen sogar von 0,0033, durchschnittlich von 0,0013),

so berechnet sich der gröfste Fehler in der Contraction nach Formel IX zu 0,10.

Zwar will es anfangs scheinen, als ob der Fehler im spec. Gewicht des wasserfreien Alkohols nur einen Einfluſs auf die absolute Gröfse der Contraction und nicht auf das Maximum derselben habe, doch ist dem nicht so, da eben die Menge des Alkohols nicht auf chemische Weise, sondern durch Wägung desselben Alkohols bestimmt wird. Ein Unterschied im spec. Gewicht des wasserfreien Alkohols von 0,0013 entspricht 0,4 Procenten, vergröfsert also bei 50gradigem Alkohol den Fehler im Procent auf 0,2 Proc. und verändert zugleich, was für uns am wichtigsten ist, um eben so viel die Stelle der gröfsten Contraction. Freilich, wenn die Stelle der gröfsten Contraction leicht zu bestimmen wäre, d. h. wenn die Contraction bei ihrem Maximum sich rasch verändern würde, so könnte man aus nicht sehr genauen Bestimmungen ein genügendes Resultat ableiten; doch ist dem nicht so, sondern die Contraction verändert sich beim Alkohol und allen seinen Mischungen um ihr Maximum herum nur sehr langsam. Man ersieht diefs deutlich aus folgender Tabelle, die wir aus den Angaben von Fownes abgeleitet haben, für Mischungen von 36 bis 56 Gewichtsprocenten. Die spec. Gewichte sind nur für den luftleeren Raum corrigirt, und nicht auf Wasser von 4° bezogen, weil letzteres die Contraction nicht beeinfluſst.

Gewichtsprocente	Spec. Gew. nach Fownes bei $\frac{60°}{60°}$ F.	Spec. Gew. corrig. auf d. luftleeren Raum	Contraction bei 60° F.
0	10000	100000	0,000
36	9470	94706	3,549
38	9434	94347	3,646
40	9396	93967	3,716
42	9356	93568	3,761
44	9314	93148	3,778

Gewichts-procente	Spec. Gew. nach Fownes bei $\frac{60°}{60°}$ F.	Spec. Gew. corrig. auf d. luftleeren Raum	Contraction bei 60° F.
46	9270	92709	3,770
48	9228	92289	3,778
50	9184	91850	3,761
52	9135	91361	3,683
54	9099	90911	3,641
56	9047	90482	3,624
100	7938	79405	0,000

Der gröfste Fehler in der Contraction, welcher von dem Fehler im spec. Gewicht der Mischungen abhängt, ist = 0,022; derjenige Theil derselben, welcher vom Fehler im Procentgehalt abhängt, beträgt nicht mehr als 0,006, dagegen ist der Theil, welcher vom Fehler des spec. Gewichtes des wasserfreien Alkohols bedingt wird, verhältnifsmäfsig sehr bedeutend.

Augenscheinlich findet das Maximum der Contraction nach Fownes bei gegen 46 Proc. Alkohol statt. Wenn man aber dasselbe gleich 3,77 setzt und bedenkt, dafs der Fehler in der Contraction 0,06 betragen kann, so sehen wir: dafs von 3,72 an alle Zahlen dem gesuchten Maximum entsprechen können, und dafs die Gränze, innerhalb welcher es liegen kann, von 40 bis 51 Procent geht; eine so weite Gränze aber gestattet keinen sichern Schlufs über das Maximum der Contraction.

Um nun zu einer gröfseren Sicherheit zu gelangen mufs man: 1) die spec. Gewichte so genau als möglich bestimmen; 2) absoluten Alkohol darstellen; 3) die Contraction bei verschiedenen Temperaturen bestimmen, um zu erfahren ob dieselbe constant bleibt, und 4) den Gehalt des normalen Alkohols von Gilpin feststellen, um seine so umfangreichen Untersuchungen benutzen zu können.

Zweiter Theil.

Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten.

Zur Bestimmung des spec. Gewichte von Flüssigkeiten sind hauptsächlich zwei Methoden angewandt worden. Die hydrostatische Methode kann wegen der vielen Fehlerquellen, die in ihrem Wesen selbst begründet sind, keinen Anspruch auf grofse Genauigkeit erheben. Die einzige Methode, die wissenschaftlichen Ansprüchen genügt, ist die vermittelst Fläschchen. In den Händen Regnault's hat dieselbe einen hohen Grad von Genauigkeit erlangt; indessen leidet sie doch an wichtigen practischen Schwierigkeiten, die ich hier darlegen will, um die Nothwendigkeit zu zeigen, Veränderungen an dieser Methode anzubringen.

Zu den Bestimmungen mit dem Regnault'schen Apparate bedarf man Bäder von sehr constanter Temperatur, da die Temperatur der Flüssigkeit im Apparate selbst nicht bestimmt werden kann. Bestimmungen in schmelzendem Eise ergeben natürlich sehr genaue Resultate, was man aus der Vergleichung verschiedener Bestimmungen des specifischen Gewichtes des Quecksilbers ersehen kann [1]); bei anderen Temperaturen jedoch ist die Erhaltung constanter Bäder während längerer Zeit äufserst schwierig, wie es ein jeder, der sich mit diesen Untersuchungen beschäftigt, ja weifs. Bäder die bei gewöhnlicher Temperatur bis auf 0,1° C. constant sind, kann man leicht darstellen; wenn es sich aber um eine Constanz von 0,01° C. handelt, so stellen sich kaum zu beseitigende Schwierigkeiten dar. Zur genauen Bestimmung der specifischen Gewichte aber ist die erste Bedingung eine genaue Bestimmung der Temperaturen. Eine Temperaturänderung von 1° C. verändert das spec. Gewicht des Alkohols um 0,00084, folglich 0,01° C. um 0,0000084. Wenn man also wünscht, dafs die Fehlerquelle aus der Temperaturbestimmung nicht die Genauigkeit übersteige,

1) Regnault: *Relations des experiences etc. T. I, p.* 158 und Neumann: Ueber das Maximum der Dichtigkeit beim Meerwasser, München 1861, S. 47.

welche man leicht durch Wägen erhält, nämlich 0,000008, so mufs man für die Genauigkeit der Temperatur bis zu 0,01° C. einstehen, für Flüssigkeiten nämlich von starker Ausdehnung wie der Alkohol. Diese Unbeständigkeit der Temperatur des Bades und die Langsamkeit der Ausgleichung der Temperaturen zwischen Bad und Apparat, bei geringem Unterschiede ihrer Temperaturen, bilden die Hauptschwierigkeit derjenigen Methoden, bei welcher das Thermometer sich nicht innerhalb des Apparates befindet. Um constante Bäder zu erhalten habe ich versucht, die Dämpfe niedrig siedender Flüssigkeiten dazu zu verwenden, wie ich es bei meinen Bestimmungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten über ihren Siedepunkt gethan habe [1]); indessen gelingt es auf solche Weise die Temperatur nur bis auf 0,5° C. constant zu erhalten. Aufserdem habe ich eine andere Vorrichtung für constante Bäder benutzt, welche mir genauere Resultate als alle Uebrigen gegeben hat. Dieselbe besteht aus einem dünnwandigen, inwendig hohlen Ringe aus Messing, dessen Inneres durch zwei Röhren mit der äufseren Luft in Verbindung steht. Der Ring wird so schwer gemacht (durch Schrot), dafs er im Wasser des Bades sinkt; die Oeffnung desselben ist gröfser als der Apparat, der in das Bad getaucht wird. Dieser Ring dient zugleich zum Mischen wie auch zur Constanthaltung der Temperatur: Wenn die Temperatur sinkt, giefst man in den Ring ein wenig warmes Wasser und bewegt denselben auf und ab. Vermittelst dieser Vorrichtung gelang es mir Temperaturen bei gegen 20° C. während einer halben Stunde und länger constant zu erhalten, bis zu einer Genauigkeit von 0,04° C., d. h. die Schwankungen nach beiden Seiten betrugen nicht mehr als 0,02° C. Jedenfalls ist die Erhaltung constanter Temperaturen eine sehr schwierige Aufgabe, und bei Anwendung des gewöhnlichen Regnault'schen Apparates besteht die Schwierigkeit eben darin, dafs die letzte Wärmeausgleichung nur äufserst langsam stattfindet. Die Beobachtung des Meniscus der Flüssigkeit in der Röhre genügt nicht

1) Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. XIX, S. 4.

zur Feststellung der Constanz des Bades, weil bei Temperaturschwankungen des Bades von 0,05° C. in dem Regnault'schen Apparate der Meniscus während mehr denn 5 Minuten für das Auge constant erscheint. Wo diese Methode angewandt wird, kann man für die Temperatur nur bis zur Genauigkeit von 0,05° C. einstehen.

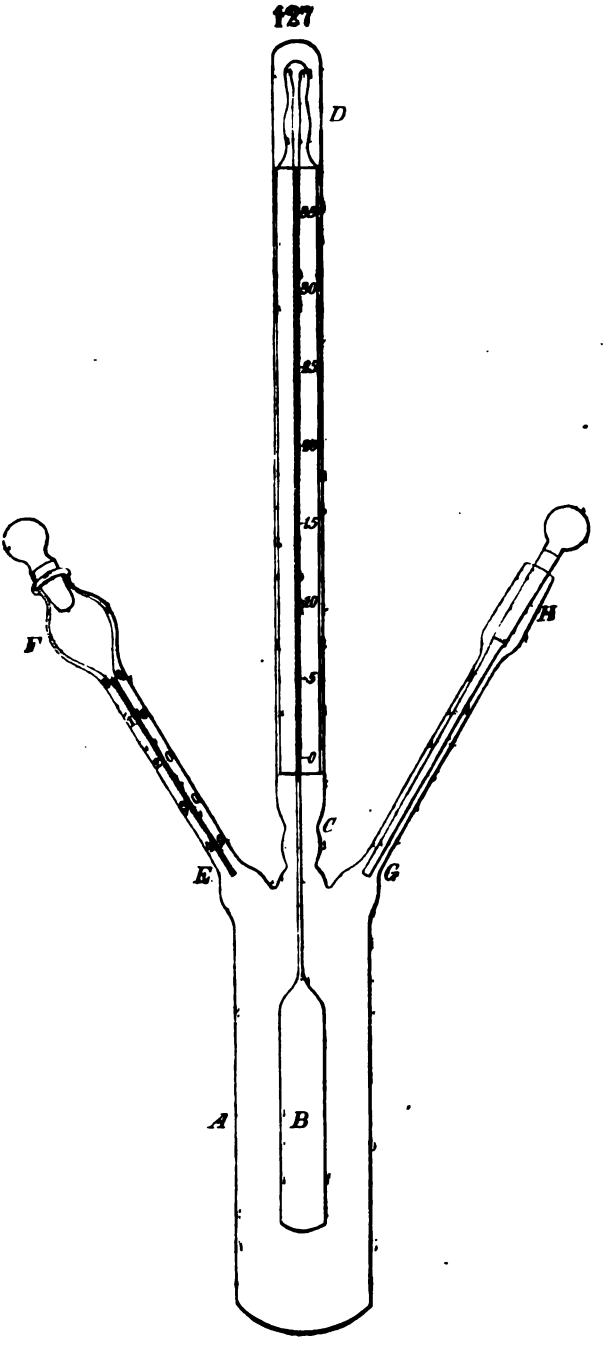
Aufserdem bietet bei dem Regnault'schen Apparate das Reinigen und Füllen desselben wegen der Enge der Röhre grofse Schwierigkeiten.

Um diese Unvollkommenheiten der gewöhnlichen Fläschchen zu vermeiden, hat Geifsler in Bonn einen Apparat construirt, der unter dem Namen Piknometer von Geifsler, namentlich in Deutschland, eine grofse Verbreitung erlangt hat. Dieser Apparat hat folgende wesentliche Nachtheile: Das Volum des Gefäfses wird durch die Lage des Stöpsels bestimmt, der, sey er auch noch so gut eingeschliffen, nicht immer ganz dieselbe Stellung einnimmt. Als ich das Volum eines Piknometers vermittelst Wasser bei 0° C. bestimmte, fand ich bei Berücksichtigung aller Correctionen folgende Werthe: 23,7583; 23,7605; 23,7520 und 23,7518. Ein zweiter wichtiger Uebelstand des Geifsler'schen Apparates besteht darin, dafs die Flüssigkeit um den breiten Stöpsel des Thermometers herum verdunstet, weil dieselbe am Stöpsel einem Druck von Innen nach Aufsen ausgesetzt ist, hervorgebracht durch die höher stehende Flüssigkeitssäule in der engen Röhre. Deshalb sind bei leicht flüchtigen Flüssigkeiten die Wägungen nur bis auf 2 bis 3 Milligramm genau — das Gewicht verändert sich fortwährend. Andere Nachtheile des Geifsler'schen Apparates sind leicht zu beseitigen; so der Mangel einer Erweiterung an der engen Röhre, wodurch man verhindert ist genaue Bestimmungen bei niedrigen Temperaturen zu machen. Aufserdem wird derselbe gewöhnlich aus so dünnem Glase verfertigt mit einem flachen oder concaven Boden, dafs sein Volum durch den Druck der in demselben befindlichen Flüssigkeit Veränderungen erleidet. Man ersieht dieses leicht aus einem einfachen Versuche. Aus diesem Grunde erhält man bei Flüs-

sigkeiten, die schwerer als Wasser sind, ein gröfseres, — bei leichteren Flüssigkeiten, ein kleineres specifisches Gewicht als das wahre.

Als ich in den Jahren 1858 bis 1859 verschiedene Apparate zur genauen Bestimmung des specifischen Gewichtes prüfte, gelangte ich zu der Ueberzeugung von der Nothwendigkeit eines neuen Apparates; derselbe wurde von H. Geifsler in Bonn zu meiner vollen Befriedigung ausgeführt. Da ich mit diesen Apparaten alle meine Bestimmungen der Mischungen von Alkohol und Wasser ausgeführt habe, so gebe ich hier eine genaue Beschreibung derselben.

Construction des Apparates. Nebenstehende Zeichnung stellt einen meiner vielen Apparate dar, wie er sich am zweckmäfsigsten erwiesen hat. Der Apparat besteht aus einer breiten gläsernen Röhre *A*, die unten zugeschmolzen ist. Ihr Durchmesser beträgt 20 bis 30 Millimeter, die Dicke der Wände ungefähr 1 Millimeter. In dem oberen Theil der Röhre ist ein sehr empfindliches Geifsler'sches Thermometer *BCD* eingeschmolzen (hierin besteht die Schwierigkeit in der Ausführung dieser Apparate). Der obere Theil der Scala aus Milchglas ist mit der Quecksilberröhre verschmolzen, damit die relative Lage dieser Theile unverrückt bleibe. Um jede Veränderung in der Röhre *CD* zu vermeiden ist das obere Ende *D* derselben zugeschmolzen (bei den früheren Apparaten geschah dieſs durch eine Pappe wie bei den meisten Geifsler'schen Thermometern). An dem oberen Ende der Röhre *A* sind zwei schon vorher calibrirte Röhren *EF* und *GH* angeschmolzen. Die eine derselben wird vermittelst eines langen, dünnen, in die Erweiterung eingeschliffenen Stöpsels geschlossen; — die andere hat an ihrem oberen Ende eine eiförmige Erweiterung, die durch einen dicken (inwendig hohlen) Stöpsel geschlossen wird, so dafs die inneren Wände der Erweiterung leicht gereinigt werden können. Bei einzelnen Apparaten befinden sich an beiden Röhren solche Erweiterungen um die Verdunstung um den Stöpsel zu vermeiden, und um Raum für die sich ausdehnende Flüssigkeit zu erlangen.


D
F
H
C
E
G
A
B

Dadurch, dafs das Thermometer eingeschmolzen ist, erlangt man die Möglichkeit, zu jeder Zeit die Temperatur der Flüssigkeit zu bestimmen, vermeidet die Verdunstung um den eingeschliffenen Stöpsel des Geifsler'schen Piknometers, und erreicht die Beständigkeit des Volums. Das cylinderförmige Reservoir (*D*) des Thermometers wird der gröfseren Empfindlichkeit wegen möglichst lang gemacht; gewöhnlich beträgt es $\frac{2}{3}$ der Länge der Röhre *A*, in keinem Apparate ist es geringer als $\frac{1}{3}$. Die Thermometerscala meiner Apparate ist gewöhnlich in $\frac{1}{5}$ Gradtheile nach Celsius getheilt, und reicht von 0° bis 31° bis 36°. (Einige Thermometer sind in 0,1° getheilt.) Bei den Apparaten, die für hohe Temperaturen bestimmt sind (100° C.) ist die Scala nur in $\frac{1}{2}$ Grade getheilt, da bei Temperaturen über 40° C. es schwer hält, dieselben genauer als bis auf 0,1° C. constant zu erhalten. Die Länge der Scala bei den Apparaten für Temperaturen von 0° bis 35° C. beträgt 110 bis 150 Mm., auf jeden Grad kommen also nicht weniger als 2,5 Mm., — bei einzelnen Apparaten sogar 5 Mm. Da ich die Ablesung vermittelst des Kathetometerfernrohres vornahm, so ging die Genauigkeit derselben bis auf 0,02° C. In den Fällen, wo eine noch gröfsere Genauigkeit verlangt wurde, maafs ich vorher mit dem Mikrometer des Kathetometers die Länge eines Grades, und bestimmte dann bei der Beobachtung mit demselben Mikrometer die Entfernung des oberen Theiles des Quecksilberfadens (und zwar bis $\frac{1}{3}$ der Höhe des Meniscus unter dem obersten Meniscus) von der nächsten Theilung. Da das Mikrometer meines Kathetometers (von Perrot in Paris) $\frac{1}{200}$ eines Millimeters anzeigt, und das Auge vermittelst des Fernrohrs deutlich 0,01 Mm. unterscheidet, so kann bei dieser Ablesung der Temperatur der Fehler auf nicht mehr als 0,008° C. geschätzt werden.

Der innere Durchmesser der Capillarröhren *EF* und *GH* ist bei den verschiedenen Apparaten, je nach ihrer Bestimmung, verschieden. In keinen derselben beträgt er mehr als 1,7 Mm.; gewöhnlich ist er 1 Mm., bei einzelnen Apparaten sogar nicht mehr als 0,6 Mm. Ein kleiner Durchmes-

ser erschwert die Reinigung und Füllung, was zuweilen nicht nur die Raschheit der Ausführung, sondern auch die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigt. Ich ziehe es daher vor, den Röhren einen Durchmesser von 1 Mm. zu geben. Weitere Röhren kann man nur anwenden, wenn man die Ablesung des Meniscus vermittelst eines guten Fernrohres vornimmt, sonst beträgt der Fehler beim Ablesen des Volumens mehr als derjenige beim Bestimmen des Gewichts. Es mufs bemerkt werden, dafs die Schwierigkeit der genauen Bestimmung der Höhe des Meniscus es nicht gestattet, die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Röhre mit einer gröfseren Genauigkeit als 0,1 Mm. schnell zu bestimmen, selbst nicht vermittelst eines starken Fernrohrs. Für eine Genauigkeit von 0,2 Mm. kann man selbst beim Ablesen mit bloſsem Auge einstehen, wenn nur die Röhre eine Millimetertheilung trägt. Eine Wassersäule von 1 Mm. Durchmesser und 0,1 Mm. Höhe wiegt nun weniger als 0,0001 Gr., d. h. bei einem Durchmesser von 1 Mm. wird der Fehler bei Bestimmung des Volums nicht die gewöhnliche Empfindlichkeit einer guten Waage übersteigen. Selbst wenn der Durchmesser der Röhre 1,5 Mm. beträgt, so kann, bei Anwendung einer gewöhnlichen Waage, die Bestimmung der Höhe bis auf 0,1 Mm. als genügend erachtet werden, da eine Wassersäule von diesen Dimensionen nur 0,00017 Gr. wiegt. Die Länge einer jeden Theilung auf den Röhren beträgt gewöhnlich 1 Mm. und es sind dann deren 30 bis 40. Meistentheils werden die Theilungen von unten an bezeichnet, und wenn beide Röhren getheilt sind, so ist die Zahl der Theilungen auf einer Röhre die Fortsetzung der Zahl auf der andern Röhre. So sind z. B. auf einer Röhre die Theilungen von 0 bis 30, auf der andern von 30 bis 60; dieses geschieht um beide Röhren nicht zu verwechseln. Um das Volum der Theilungen zu bestimmen, mufs die Röhre vor dem Anschmelzen getheilt und calibrirt werden. Röhren mit nur einem Striche erschweren sehr die Arbeit und geben weniger genaue Resultate, da es kaum möglich ist, die Flüssigkeit genau bis zum Striche abzunehmen; bei meinem Ap-

parate ist nur erforderlich, dafs der Meniscus sich zwischen den Theilungen befinde.

Sehr geeignet beim Gebrauch des beschriebenen Apparates sind die zwei angeschmolzenen Röhren; wenn sie geöffnet sind kann man den Apparat leicht füllen, ausspülen und trocknen. Das Einfüllen der Flüssigkeit geschieht am besten auf folgende Weise. Man neigt den Apparat zur Seite der Röhre *GH* bis dieselbe ganz mit der Flüssigkeit gefüllt ist und setzt dann den conisch eingeschliffenen Stöpsel ein, so dafs keine Luft unter demselben nachbleibt. Der dünne conische Stöpsel schliefst so gut, dafs die genauesten Wägungen keinen Unterschied in der Stellung desselben nachzuweisen im Stande sind. Wenn der Stöpsel eingesetzt ist, kann man den Apparat beliebig stellen. Die Verdunstung um diesen dünnen, langen Stöpsel beträgt bei absolutem Alkohol während zweier Tage nicht mehr als 0,0016 Gr., so dafs dieselbe während der halben Stunde, die der Versuch verlangt, als unerheblich betrachtet werden kann. Diese geringe Verdunstung wird dadurch bewirkt, dafs bei senkrechter Stellung des Apparates der Druck, den die Flüssigkeit auf den Stöpsel ausübt, geringer ist als der atmosphärische, weil in dem andern Schenkel die Flüssigkeit niedriger steht, als das Ende des Stöpsels in der Röhre *GH*. Wenn aber der Druck in der Röhre *GH* gröfser ist als der atmosphärische, so nimmt die Verdunstung um den Stöpsel *H* bedeutend zu. Solches geschieht, wenn das spec. Gewicht bei niedrigen Temperaturen bestimmt wird, z. B. bei 0° C. Wenn der Apparat aus dem Eise genommen wird, dehnt sich die Flüssigkeit aus und steigt in der Kugel *F* höher als in der Röhre *GH*, aufserdem wird die Luft in *F* concentrirt und übt einen Druck aus; alsdann beträgt die Verdunstung bei *H* gegen 0,0018 Gr. in einer Viertelstunde. In diesem Falle, wie auch bei sehr leicht flüchtigen Flüssigkeiten mufs man folgendermaafsen verfahren. Vor Beginn der Bestimmung, wenn die Temperatur der Flüssigkeit und des Gefäfses schon nahe der gewünschten ist, schliefst man den Stöpsel *H*, so dafs er trocken bleibt und unter ihm sich

Luft befindet. Wenn dann in der Röhre *GH* die Flüssigkeit sich constant gestellt hat, liest man in ihr die Stellung des Meniskus ab, und bestimmt dann den Meniscus in der Röhre *EF*. Wenn nun die Flüssigkeit sich erwärmt, drückt sie die Luft in beiden Röhren zusammen; da aber in der Röhre *EF* mehr Luft enthalten ist, so wird die sich ausdehnende Flüssigkeit in die Kugel *F* eintreten, und nicht den Stöpsel *H* erreichen. Oeffnet man jetzt den Stöpsel *F*, so wird der Druck der Gase im Apparat gleich werden dem der Atmosphäre und bei dem Stöpsel *H* sich nicht Flüssigkeit, sondern Luft befinden, — folglich daselbst keine Verdunstung stattfinden. Wenn man Bestimmungen bei sehr niedrigen Temperaturen auszuführen hat, so genügt eine Kugel *F* nicht um die ganze ausgedehnte Flüssigkeit zu fassen; in diesem Falle mufs auch bei *H* eine Kugel angebracht seyn, wie es bei mehreren meiner Apparate stattfindet. Wenn die Röhre *GH* keine Theilungen trägt, so mufs man zur Verringerung des Druckes und der Verdunstung bei *H* den Apparat, nachdem er aus dem Eise genommen, so stellen, dafs *H* sich höher befinde als *F*.

Ich mufs noch bemerken, dafs das Glas der Apparate von bester Qualität, d. h. nicht hygroscopisch und rein seyn mufs, die Stöpsel müssen ringsumschmolzen seyn und die Erweiterung zur bequemeren Reinigung eine eiförmige Gestalt haben.

Meine Apparate sind in aller gewünschten Vollkommenheit von Geifsler in Bonn und von seinem Bruder in Berlin während dessen Aufenthalt in Petersburg verfertigt worden.

Bestimmung der Constanten der Apparate. Da man bei der Bestimmung der Constanten eines jeden Apparates die Wägungen auf den luftleeren Raum reduciren mufs, so beginnen wir mit der Bestimmung des äufsern Volums der Apparate; wir bezeichnen diese Gröfse als den *Luftwerth des vollen Apparates*. Zur Bestimmung derselben gieſst man in den Apparat so lange Wasser bis derselbe in Wasser zu sinken beginnt. Diese Bestimmung läfst sich bis zu

einer Genauigkeit von 0,01 Gr. rasch ausführen; es genügt diese Genauigkeit, da 1 Centigramm 0,01 Cubikcentimetern entspricht, und das Gewicht von 0,01 CC. Luft geringer ist, als die Empfindlichkeit einer gewöhnlichen Waage. Gesetzt selbst, unsere Waage zeige noch 0,00005 an, so genügt dennoch diese Bestimmung des Luftwerthes, da diesem Gewicht 0,04 CC. Luft entsprechen.

Wenn nun der Apparat im Wasser zu sinken beginnt, notirt man die Temperatur desselben (sie sey t), nimmt ihn aus dem Wasser, trocknet und wägt ihn. Bezeichnen wir mit p_1 das wahre (auf den luftleeren Raum reducirte) Gewicht des Apparates; dasselbe ist gleich dem Gewicht des verdrängten Wassers, und der Luftwerth des vollen Apparates gleich dem wahren Gewichte p_1 dividirt durch das specifische Gewicht des Wassers bei der Temperatur t. Um aus dem scheinbaren Gewicht p das wahre Gewicht p' zu berechnen, kann man hier die einfache Formel benutzen $p_1 = p + 0{,}0012\left(p - \frac{p}{n}\right)$, wo n das spec. Gewicht der angewandten Gewichtsstücke bezeichnet. Diese Formel ist bei gewöhnlicher Temperatur bis auf 0,01 Gr. genau für jeden Apparat, dessen Volum nicht mehr als 100 CC. beträgt. Auf solche Weise wurde z. B. der Luftwerth des Apparates F bestimmt. Er wurde mit Wasser gefüllt bis er zu sinken begann, dann wurden die Stöpsel geschlossen. Die Temperatur betrug 17°,0 C.; das scheinbare Gewicht des Apparates mit dem Wasser war 46,54 Gr., das wahre Gewicht demnach 46,59 Gr., und der Luftwerth desselben also $\frac{46{,}59}{0{,}99887} = 46{,}64$ CC. Der Luftwerth (die Raumverdrängung) verändert sich so wenig mit der Temperatur und die Temperaturen beim Wägen sind so nah, dafs man denselben als constante Gröfse betrachten kann.

Bei jeder Wägung des gefüllten Apparates bleibt über dem Meniskus Luft, deshalb ist bei jeder Wägung der Luftwerth gleich dem Luftwerth des vollen Apparates minus dem Volum der im Apparate gebliebenen Luft. Um letztere Gröfse zu bestimmen bedarf es der Kenntnifs des in-

neren Volums des ganzen, bis an die Stöpsel gefüllten Apparates, und des Volums der Flüssigkeit, die im Moment der Wägung sich im Apparate befindet, oder, anders ausgedrückt, man mufs den *Luftwerth des leeren Apparates* und das Volum der in ihm enthaltenen Flüssigkeit kennen. Die Summe der beiden letzten Gröfsen ist gleich der Anzahl der Cubikcentimeter Luft, die bei jeder Wägung verdrängt werden. Auf solche Weise bestimmte ich jedesmal letztere Gröfse. Es bedarf dazu also der Kenntnifs des Luftwerthes des leeren Apparates, und dazu wieder mufs man das absolute Gewicht des Apparates und das Gewicht desselben, wenn er ganz mit Wasser gefüllt ist, kennen. Die Differenz beider Gewichte giebt das Gewicht des Wassers an, welches den Apparat ganz füllt, folglich auch das innere Volum desselben. Der Luftwerth des vollen Apparates weniger diesem Volum ergiebt nun den Luftwerth des *leeren Apparates*.

Die Bestimmung des wahren Gewichtes des Apparates wird später beschrieben werden; hier zu dieser vorläufigen Bestimmung genügt eine einfache Wägung des trocknen Apparates mit einer Genauigkeit von 0,01 Gr. Wir bezeichnen dieses Gewicht mit p. Der Apparat wird ganz mit Wasser gefüllt, die Stöpsel eingesetzt, so dafs unter ihnen keine Luft bleibt und dann gewogen. Wir erhalten ein Gewicht P. $P-p$ ist das scheinbare Gewicht des im Apparate enthaltenen Wassers; man reducirt es auf den luftleeren Raum durch Addition des Ausdruckes

$$e_1\left(P-p-\frac{P-p}{n}\right)^{1}).$$

Das so erhaltene wahre Gewicht dividirt durch das spec. Gewicht des Wassers bei der Beobachtungstemperatur, giebt das innere Volum des vollen Apparates. So z. B. wiegt der obengenannte Apparat F leer in der Luft 29,60 Gr., mit Wasser von 17,2° C. ganz gefüllt 60,48 Gr., folglich ist das Gewicht des Wassers 30,88 Gr., entsprechend einem innern Volumen des Apparats von 30,92 CC. Der *Luft-*

1) Die Correctionen beim Wägen werden später besprochen werden.

werth des leeren Raumes ist darnach gleich 46,64 — 30,92 = 15,72 Cubikcentimeter.

Diese Gröfse kann so wie die erste als constant betrachtet werden.

Nachdem diese beiden Gröfsen bestimmt sind schreitet man zu der Correction des Thermometers, indem man es mit einem Normalthermometer nach einer später zu beschreibenden Methode vergleicht. Es versteht sich, dafs von Zeit zu Zeit die Lage des Nullpunktes bestimmt werden mufs; bei meinen Apparaten veränderte er sich sehr wenig (gegen 0,2°), und wurde mit der Zeit fast ganz constant.

Zu allen vorzunehmenden Bestimmungen bedarf es der genauen Kenntnifs des *wahren Gewichts des Apparates.* Ich bestimme dasselbe für jeden Apparat mehrere Mal und wiederholt von Zeit zu Zeit, wobei verschiedene Bestimmungen während 4 Jahre nur um 0,0002 Gr. differirten, soviel als der Fehler beim Wägen beträgt. Das wahre Gewicht des Apparates erhält man leicht aus dem scheinbaren, wenn man den Luftwerth des leeren Apparates und der Gewichtsstücke, und das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft kennt. Die Methode der Correction auf den luftleeren Raum wird später besprochen werden. Es mögen hier einige Bestimmungen mit dem Apparate *A* angeführt werden. Das scheinbare Gewicht desselben betrug im Jahre 1859 27,5407 Gr., 1 CC. Luft wog 0,001194 Gr., der Luftwerth des leeren Apparates war gleich 14,90, derjenige der Gewichte 3,29; darnach betrug das wahre Gewicht 27,5545 Gr. Eine zweite Bestimmung im Jahre 1860 ergab 27,5546 Gr.

Nach der Bestimmung des wahren Gewichts des Apparats folgt die Bestimmung seines *innern Volums.* Hierbei mufs man das Volum des Apparates bis zu einem Theilstrich und das Volum einer jeden Theilung des Röhrchens unterscheiden; die erste Gröfse ändert sich mit der Temperatur, letztere kann als constant betrachtet werden. Das

ganze Volum der im Apparate enthaltenen Flüssigkeit wurde daher jedesmal durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$V_t = V_0 + ta \pm nb \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{XVI,}$$

wo V_0 das Volum bei 0° C. bis zu einem Theilstriche bedeutet, t die Temperatur der Beobachtung, a die Veränderung von V für jeden Grad, n die Zahl der Theilungen über (+) oder unter (—) dem Theilstriche des Volums V, und b das Volum jeder Theilung des Röhrchens bedeutet. Demnach mufs man zur Bestimmung des Volums die Constanten V, a und b feststellen.

Die Gröfse b, das Volum einer jeden Theilung, ist leicht zu bestimmen, indem man die getheilten Röhrchen vor dem Anschmelzen an den Apparat mit Quecksilber calibrirt.

Das Volum des Apparates (V) wird am besten durch die beiden obersten Theilstriche begränzt, alsdann wird die Gröfse a negativ zu nehmen seyn. Zur Bestimmung von V_0, des Volumens bis zum obersten Theilstrich bei 0° C., füllt man den Apparat mit Wasser, kühlt auf 0° C. ab und wägt. Das destillirte Wasser dazu wurde mit allen Vorsichtsmaafsregeln bereitet und war ganz luftfrei; ebenso wurde beim Füllen des Apparates der Luftzutritt so viel als möglich vermieden. Der gefüllte Apparat wird in schmelzenden Schnee getaucht, so lange, dafs der Meniscus während einer halben Stunde constant bleibt, und sodann die Stellung des Meniscus und die Höhe desselben mit dem Fernrohr abgelesen. Das von Wasser eingenommene Volum ist dann gleich $V - b\,(n - \frac{1}{3}q)$, wo V das Volum bis zum obern Theilstrich bedeutet, b das Volum einer Theilung, n die Zahl der Theilungen vom obersten Theilstrich bis zum untern Meniscus und q die Höhe des Meniscus (ausgedrückt durch Theile der Länge der Theilungen). Dieses Volum $V - b(n - \frac{1}{3}q)$ ist zugleich gleich dem wahren Gewicht P des Wassers dividirt durch 0,99988 (spec. Gewicht des Wassers bei 0° C.) oder multiplicirt mit 1,00012.

$$V - b(n - \tfrac{1}{3}q) = P \,.\, 1{,}00012$$

folglich

$$V = P \,.\, 1{,}00012 + b\,(n - \tfrac{1}{3}q) \quad . \quad . \quad \text{XVII.}$$

Alsdann nimmt man den Apparat aus dem Schnee, taucht ihn in warmes Wasser, bis er die Temperatur der Luft erlangt, wobei man zuweilen den Stöpsel öffnet, um den Druck im Apparat auszugleichen; sodann trocknet man den Apparat und wägt. Aus dem so gefundenen scheinbaren Gewicht findet man das wahre Gewicht P nach der Gleichung

$$P = p + e\left(c + v - \frac{p}{n}\right) - r \quad . \quad . \quad \text{XVIII;}$$

e bedeutet hier das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bei der Wägung, c den Luftwerth des leeren Apparats, v das Volum des Wassers während der Wägung, $\frac{p}{n}$ der Luftwerth der Gewichtsstücke, r das wahre Gewicht des leeren Apparates. Es genügt hier v nach dem Ausdrucke $\frac{p-r}{d}$ zu bestimmen, wo d das spec. Gewicht des Wassers bei der Temperatur des Wägens bedeutet.

Auf solche Weise berechnet man zuerst P und darnach V. Zur Verdeutlichung gebe ich hier die Bestimmung des Volums bei meinem Apparate *F*. Derselbe hat zwei getheilte Röhrchen. In dem Röhrchen, das oben die Theilung 20 trägt, stand der untere Meniscus auf 19,7, im andern Röhrchen mit der Theilung 50, auf 47,8; n ist also gleich: $n = 20 - 19{,}7 + 50 - 47{,}8 = 0{,}3 + 2{,}2 = 2{,}5$. Die Höhe des Meniscus in der einen Röhre war gleich 0,3, in der andern 0,4 Theilungen; folglich war q gleich 0,7. Das Volum einer jeden Theilung beträgt bei diesem Apparate 0,00204, es ist also $b(n - \frac{1}{3}q) = 0{,}00204\ (2{,}5 - 0{,}2) = 0{,}0047$. Das scheinbare Gewicht des Apparates betrug 58,0718, der Luftwerth des leeren Apparates (s. B. 7) 15,72, das Gewicht der Luft $e = 0{,}001185$, das wahre Gewicht des leeren Apparates 29,6112, die Temperatur beim Wägen 18°,0 C.; folglich beträgt das wahre Gewicht $P = p + 0{,}001185\ (15{,}72 + 28{,}50 - 7{,}02) - 29{,}6112 = 28{,}5047$, und das Volum bis

zu den Theilstrichen 20 und 50 bei 0° C.: $V = 28{,}5047 . 1{,}00012 + 0{,}0047 = 28{,}5128$.

Es bleibt noch übrig die *Gröfse a* zu finden, d. i. die Veränderung des Volums des Apparats für jeden Grad nach Celsius. Der Ausdehnungscoëfficient des Glases mufs für jeden Apparat besonders bestimmt werden; es geschieht das vermittelst Wasser, da Quecksilber hier nicht angewandt werden kann. Die Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten des Glases vermittelst Wasser wäre eben so genau wie die vermittelst Quecksilber, wenn die Ausdehnung des Wassers eben so genau bestimmt wäre wie die des Quecksilbers. Leider ist das nicht der Fall. Ich habe allen meinen Untersuchungen und Berechnungen die Zahlenwerthe von Kopp über die Ausdehnung des Wassers zu Grunde gelegt, da sie mir am genausten zu seyn schienen. Während meiner Untersuchungen lernte ich die Arbeit von W. H. Miller [1]) »Ueber das Gewicht des englischen Pfundes« kennen. Durch Zusammenstellung und Interpolation aller Untersuchungen gelangt Miller zu dem wahrscheinlichsten Ausdruck für die Ausdehnung des Wassers, zu der Formel:

$$\lg V_t = 32{,}72\,(t - 3{,}945)^2 - 0{,}215\,(t - 3{,}945)^3.$$

Darnach erhält man für die Volumen des Wassers Zahlen, die bedeutend von Kopp abweichen. Z. B.:

Temperatur	nach Kopp	nach Miller
4°	1,00000	1,00000
14	1,00068	1,00071
24	1,00259	1,00263

Von vornherein hatte ich keinen Grund die Zahlen Miller's denen von Kopp vorzuziehen; nach Beendigung aber meiner Untersuchungen kam ich zu der Ueberzeugung, dafs diejenigen von Kopp weniger wahrscheinlich sind. Ich erhielt nämlich mit meinen Apparaten für die Ausdehnung des Glases geringere Werthe (0,000022 bis 0,000025 bei einem Maximum der Versuchsfehler von 0,0000016), als

1) W. H. Miller: *Phil. Trans. III*, 1856.

man sie vermittelst Quecksilber erhält (durchschnittlich 0,000026). Wenn man die Werthe Miller's zu Grunde legt, so vergröfsert sich, wie leicht zu ersehen [1]), der Ausdehnungscoëfficient für jeden Apparat bei 15° C. um 0,0000023. Leider war es mir nicht möglich alle meine Versuche darnach umzurechnen; es hat indefs diese Correction für alle Fälle einen ganz gleichen Werth, so dafs sie unmittelbar in die Resultate eingeführt werden kann.

Die Veränderungen (a) des Volums V mit der Temperatur werden am Besten durch die Zunahme des ganzen Volums, dann durch die eines Cubikcentimeters ausgedrückt. Alsdann ist $a = \frac{V_t - V_0}{t}$, wo V_0 das Volum bei 0° C., V_t dasjenige bei t° C. bedeutet. Die Gröfse a ist innerhalb der Gränzen der Genauigkeit für solche Bestimmungen constant. Für jeden meiner Apparate bestimmte ich a wenigstens vier mal, meistens bei 15° bis 20° C., und dann noch bei 30° C. Letztere Bestimmungen ergaben gewöhnlich für a etwas kleinere Werthe als diejenigen bei gewöhnlicher Temperatur, was ohne Zweifel durch die Unrichtigkeit des Ausdehnungscoëfficienten für Wasser (nach Kopp) bedingt wird.

Die Bestimmung von V_t geschah gleich nach der von V_0 auf ganz ähnliche Weise. Um während einiger Zeit constante Temperaturen zu erhalten, wurden sehr grofse Bäder benutzt. Zuweilen erscheint der Meniscus constant in Folge eines Wechsels der Temperatur, dann haben die verschiedenen Flüssigkeitsschichten im Apparat verschiedene Temperaturen. Aufser der Constanz des Meniscus mufs man daher noch die Thermometer im Apparate und in dem Bade

1) Wenn das Volum des Wassers bei 15° C. nach Kopp v und nach Miller $v + m$ beträgt, so ist der Ausdehnungscoëfficient:

nach Kopp: $\frac{PV - V_0}{t \cdot V_0}$

nach Miller: $\frac{P(V+m) - V_0}{t \cdot V_0}$

Differenz $= \frac{Pm}{t \cdot V_0}$ oder $= \frac{m}{t}$.

beobachten, um von der Constanz der Temperatur der Flüssigkeit überzeugt zu seyn. Ich verfuhr gewöhnlich in der Art, dafs die Temperatur des Apparates vor dem Eintauchen in das Bad etwas niedriger war als die des Bades, und nahm die Ablesung dann vor, wenn der Meniscus sich constant stellte, und das Thermometer des Apparates etwas niedriger stand als dasjenige im Bade. Der Meniscus wird schon constant, wenn der Temperaturunterschied 0,04 nicht übersteigt. Alsdann ist der Wärmeübergang so gering, dafs während der Minute, die zur Ablesung hinreicht, keine Veränderung des Meniscus stattfindet, selbst nicht bei absolutem Alkohol, der einen grofsen Ausdehnungscoëfficienten besitzt.

Die Ablesung besteht in der Bestimmung der Entfernung des untern Meniscus vom obern Theilstrich, der Höhe des Meniscus (beides in gleichen Bezeichnungen), und der Temperatur des Apparates. Das Volum bei t^0 C. erhält man nach der Gleichung:

$$V_t = \frac{P}{d} + b(n - \tfrac{1}{3}q)$$

wo d das spec. Gewicht des Wassers bei der corrigirten Beobachtungstemperatur bedeutet. Das wahre Gewicht des im Gefäfs enthaltenen Wassers erhält man nach der Formel XVIII, und das v sich aus dem Ausdrucke $v = \frac{P-r}{d} . d'$ ergiebt, wo d' das spec. Gewicht des Wassers bei der Wägungstemperatur, und d bei der Beobachtungstemperatur bedeuten.

Auf dieselbe Weise geschah die Bestimmung von V_t bei gegen 30° C., nur dafs hier Differenzen zwischen beiden Thermometern von 0,1° C. zugelassen wurden. Der Meniscus wird bald nach dem Eintauchen constant; wenn dieser Moment versäumt wird, mufs von Neuem begonnen werden.

Ich erhielt auf solche Weise bei einem Apparate folgende Werthe von a:

für 0° bis 15° C. $a = 0{,}000541$
» 15 » 30 C. $a = 0{,}000530$
» 0 » 20 C. $a = 0{,}000536$
» 20 » 30 C. $a = 0{,}000527$.

Die Ungenauigkeiten bei Bestimmung der Gröfse a sind bei 0° C. und bei gewöhnlicher Temperatur unbedeutend, weil man das spec. Gewicht bei 0° C. auf Wasser von 0° beziehen, und dann dasselbe auf Wasser von 4° C. reduciren kann, da man das spec. Gewicht des Wassers bei 0° kennt; ebenso verhält es sich bei gewöhnlicher Temperatur. Da nun das Gewicht des im Apparat enthaltenen Wassers eben bei 0° C. und bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt wurde, so würden wir das genaue spec. Gewicht der Flüssigkeit bei $t°$ C. in Beziehung auf Wasser bei $t°$ C. erhalten, wenn man das Gewicht der im Apparate enthaltenen Flüssigkeit durch das Gewicht des ebenfalls bei $t°$ in ihm enthaltenen Wassers dividiren würde. Wenn wir nun dasselbe mit D_t (spec. Gewicht des Wassers bei $t°$ C., wenn Wasser bei 4° C. gleich 1) multipliciren würden, so erhielten wir das spec. Gew. der Flüssigkeit bei 1° C. in Beziehung auf Wasser bei 4° C. Hiernach wäre das spec. Gew. bei $t°$ C.

$$S = \frac{P}{Q} . D_t$$

Denselben Werth erhalten wir, wenn wir das gefundene Gewicht der Flüssigkeit durch das Volum $V_t = V + at$ dividiren:

$$S = \frac{P}{V + at} = \frac{P}{V_t} = \frac{P}{\frac{Q}{D_t}} = \frac{P}{Q} . D_t$$

Deshalb ist der Fehler von a in den Bestimmungen bei 0° C. und bei gewöhnlicher Temperatur nicht enthalten, und wenn ein constanter Fehler stattfindet, so ist es nur in Folge der Ungenauigkeit der spec. Gewichte des Wassers. Da nun bei der Bestimmung der spec. Gewichte der Mischungen von Alkohol mit Wasser alle meine weiteren Schlüsse von dem spec. Gewichte des Wassers gleichmäfsig beeinflufst werden, so kann die angezeigte Ungenauigkeit keinen Einflufs auf die Gesetzmäfsigkeit bei der Contraction haben, zu deren Begründung diese Untersuchung unternommen wurde. Wenn die wahren Gröfsen $D't$ für die spec.

Gewichte des Wassers bekannt seyn werden, kann man alle meine Bestimmungen der spec. Gewichte leicht corrigiren, indem man sie durch D, (die spec. Gewichte nach Kopp) dividirt und mit D', multiplicirt.

Auf solche Weise wurden nun die Constanten für jeden Apparat bestimmt. Ich gebe hier als Beispiel die Bestimmung meines Apparates *E*. Derselbe hat nur eine getheilte Röhre mit 30 Theilungen von 1 Mm. Länge; das Thermometer reicht von — 5° bis + 32° C. mit zehntel Theilungen. Es ist von Geifsler in Bonn 1863 verfertigt:

Luftwerth des vollen Apparates	= 27,11 CC.
» » » »	= 11,00 »
Wahres Gewicht d. leeren Apparates	= 22,7533 Gr.
Volum bei 0° C. bis zum obern Strich	= 16,0477 CC.
Veränderung desselben für 1° C.	= 0,000372 CC.
Volum einer Theilung des Röhrchens	= 0,00106 CC.

Correction des Thermometers

	Juni 1863	März 1864
bei 0° C.	= — 0,03	— 0,15
» 15 »	= — 0,04	— 0,16
» 30 »	= — 0,04	— 0,16.

(Schluſs im nächsten Heft.)

X. *Ueber die Capillaritäts-Constanten geschmolzener chemischer Verbindungen; von G. Quincke.*

1.

Die von mir früher [1]) beschriebene Methode Capillar-Constanten geschmolzener Körper zu bestimmen aus dem Gewicht von Tropfen, die sich an einer vertikalen Wand von bekannter Peripherie bildeten, führte zu einem einfachen Gesetz über die specifische Cohäsion. Bei einer Tempera-

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 623 bis 646. 1868.

tur, die wenig höher als der Schmelzpunkt der Substanz lag, verhielt sich für Metalle und eine Reihe anderer Substanzen die specifische Cohäsion a^2 nahezu wie die Zahlen 1, 2, 3 etc.

Dieses Gesetz fand sich bei allen überhaupt untersuchten Substanzen bestätigt, mit Ausnahme einer Reihe von Salzen, die als Perlen an dem unteren Ende eines vertikalen Platindrahtes von gemessenem Durchmesser in einer Löthrohrflamme geschmolzen wurden. Die dabei unvermeidliche oberflächliche Zersetzung der Salze mufste, wie ich schon damals bemerkt habe, auf den Werth der Capillar-Constante von Einflufs seyn.

Ich habe nun zunächst die Stoffe, welche ich nicht in chemisch reinem Zustande hatte untersuchen können, oder welche eine Abweichung von dem erwähnten Gesetze zeigten, sowie eine Reihe anderer Körper nach einer *zweiten* Methode untersucht, die vor der früheren *ersten* Methode den wesentlichen Vorzug hat, dafs bei ihr die geschmolzenen Salze nur möglichst wenig mit den Flammengasen in Berührung kommen und die capillare Oberfläche von chemisch fast unveränderter Substanz gebildet wurde.

Giefst man die in einem Platintiegel geschmolzene Substanz auf eine horizontale Unterlage von Platin oder Porcellan aus, so bildet sich im allgemeinen ein Tropfen, dessen obere Fläche horizontal ist.

Nennt man z die vertikale Entfernung eines Punktes P der capillaren Flüssigkeitsoberfläche von der oberen horizontalen Tropfenfläche, so gilt nach dem ersten Hauptsatze der Capillaritätstheorie und dem Satze der Hydrostatik, dafs in einer Horizontal-Ebene überall derselbe Druck seyn mufs, die Gleichung [1])

1. $$\sigma z = \alpha\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$$

wo α die Capillar-Constante der betreffenden Flüssigkeit, σ das specifische Gewicht, R und R' der kleinste und gröfste Krümmungsradius im Punkte P der Oberfläche.

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 624. Gl. 2. 1868.

Hat der Tropfen grofsen Durchmesser, oder ist er in eine muldenförmige Rinne gegossen, so ist R' sehr grofs, $\frac{1}{R'}$ gegen $\frac{1}{R}$ zu vernachlässigen und die Gleichung 1 wird

$$2. \qquad z = \frac{\alpha}{\sigma}\frac{1}{R} = \frac{a^2}{2}\frac{\frac{d^2z}{dx^2}}{\left\{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right\}^{\frac{3}{2}}}$$

wo die specifische Cohäsion

$$3. \qquad a^2 = \frac{2\alpha}{\sigma}$$

statt der Capillar-Constante α eingeführt ist.

Die Integration der Gleichung 2 giebt

$$\frac{z^2}{a^2} = \text{const} - \frac{1}{\sqrt{1+\left(\frac{dz}{dx}\right)^2}}$$

$$= \text{const} - \cos\theta,$$

wo θ der Winkel ist, den das Curvenelement des Meridianschnitts der Oberfläche mit der x Axe bildet. Für einen Punkt der horizontalen oberen Tropfenfläche ist

$$z = 0 \qquad \theta = 0^0,$$

also allgemein

$$4. \qquad \frac{z^2}{a^2} = 1 - \cos\theta.$$

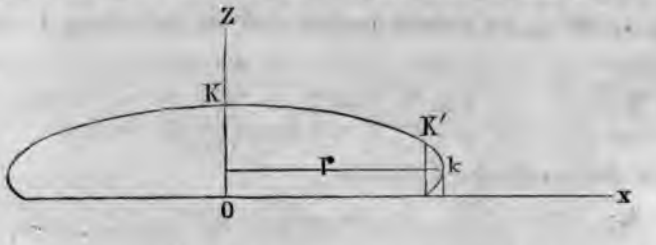
Für ein vertikales Curvenelement des Meridianschnitts wird

$$z = z \qquad \theta = 90^0$$

$$\frac{z^2}{a^2} = 1 \qquad z = a$$

d. h. *die in Millimetern gemessene vertikale Entfernung der oberen Tropfenfläche von dem vertikalen Element der Meridiancurve* (des Punktes K von dem Punkte k der umstehenden Figur) *giebt in das Quadrat erhoben die von mir specifische Cohäsion genannte Constante*, aus der man nach Gl. 2 durch Multiplication mit dem halben specifischen Gewicht die Capillar-Constante α (die Oberflächen-Spannung) oder die Laplace'sche Gröfse $\frac{H}{2}$ erhält. Diese Re-

lation ist vollkommen unabhängig von der Natur der Unterlage, auf die der Tropfen ausgegossen worden ist.



Wegen der Uebereinstimmung mit einem früheren Aufsatz soll die in den vorstehenden Formeln mit $\bar{s}$ bezeichnete Gröfse in der Folge mit $K - k$ bezeichnet werden.

Bei dieser Betrachtung ist die obere Tropfenfläche horizontal und der Krümmungsradius R' sehr grofs angenommen, Voraussetzungen, die sich immer erfüllen lassen, indem man den Durchmesser des Tropfens grofs nimmt, oder ihn in eine rinnenförmige Schale ausgiefst. Die eben erwähnten Voraussetzungen würden sich als Correctionen an der direct gemessenen Gröfse $K - k$ berücksichtigen lassen, etwa in der Weise, wie ich es früher[1]) bei der Bestimmung der Capillar-Constanten des Quecksilbers gethan habe. Diefs ist im Folgenden jedoch unterblieben, da andere Fehlerquellen einen viel bedeutenderen Einflufs haben.

Die Constante a soll bestimmt werden, kurz ehe die geschmolzene Substanz erstarrt. Man müfste also eigentlich $K - k$ an der flüssigen Masse, kurz ehe sie erstarrt, messen, Da die Masse aber schnell abkühlt, so lassen sich diese Messungen nicht in der wünschenswerthen Genauigkeit ausführen, und man mufs die Messungen an Tropfen anstellen, die durch die Ausdehnung oder Zusammenziehung beim Erstarren und Abkühlen verunstaltet sind. Ich habe deshalb bei den folgenden Messungen, wenn es nicht ausdrücklich anders angegeben ist, einfach eine Millimetertheilung auf einem vertikalen Spiegelglasstreifen benutzt, der an das ver-

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 26 sqq. 1858.

tikale Element der Meridiancurve des Tropfens angelehnt wurde. Im allgemeinen wurde $K - k$ an 6 bis 12 verschiedenen Stellen der Peripherie eines Tropfens gemessen, und daraus das Mittel genommen. Die mitgetheilten Zahlen sind das Mittel aus den Messungen an mehreren Tropfen, die selten um mehr als $0^{mm},1$ von einander abweichen.

2.

Die hier beschriebene Methode ist genauer, als es auf den ersten Blick scheinen mag, und erlaubte schon an kleinen 1 bis 2 Gr. schweren Tropfen von dem nach der ersten Methode untersuchten Platin, Gold und Silber, die mit einer durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft gespeisten Löthrohrflamme auf einer horizontalen Unterlage von Holzkohle geschmolzen waren, den Unterschied in der Tropfenhöhe $K - k$ leicht und sicher wahrzunehmen.

Das von mir früher [1]) nach der *ersten* Methode untersuchte Gold und Silber war nicht chemisch rein. Da sich reines Gold nicht zu Draht ziehen läfst, so kann man es auch nicht nach der ersten Methode untersuchen.

Ich habe nun eine Reihe von Tropfen aus reinem Gold und Silber, das ich der Güte des Herrn Münzwardein Borck verdanke, auf einer horizontalen Unterlage von Holzkohle in einer mit Leuchtgas gespeisten Löthrohrflamme geschmolzen. Die Volumina der Tropfen waren nahezu gleich grofs, da die Gewichte derselben nahezu im Verhältnifs 10 : 17 standen. Die erkalteten Tropfen wurden mit einem Kathetometer [2]) oder einem Okular-Mikrometer eines horizontalen Mikroskops gemessen, welches durch Schätzung noch $0,1^{sc} = 0^{mm},011$ zu bestimmen erlaubte.

Durch das Spratzen wurde die Oberfläche der Silbertropfen nur an einigen Stellen verändert, so dafs sich die Messungen noch gut ausführen liefsen. Unreines Silber, und auch das von mir früher angewandte Silber spratzen viel weniger als reines Silber. Die Tropfen zeigten am

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 628, 1868.
2) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 12, 1858.

Rande meist einen geringen Anflug von einer eingeschmolzenen grauen Substanz, den ich niemals ganz habe vermeiden können, und der von der Holzkohlen-Asche herrühren mag.

Die Messungen sind gleichzeitig mit einigen Messungen an Platintropfen, die aus dem früher bei der ersten Methode benutzten Platin in ähnlicher Weise jedoch mit einer durch Sauerstoff gespeisten Leuchtgasflamme erhalten waren, in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die zweite Spalte giebt das Gewicht G, die vierte den gröfsten Durchmesser $2r$ des Tropfens, die fünfte $K - k$ oder den vertikalen Abstand des horizontalen und vertikalen Meridianelements, der bei den grofsen Tropfen gleich der mit a bezeichneten Capillar-Constante ist.

Tabelle I.

Flache Tropfen geschmolzener Metalle.

No.	Substanz	G	$2r$	$K-k$
		gr	mm	mm
1	Gold	17,007	19,5	3,92
2	Silber	9,421	16,25	3,99
3	Platin	1,789	6	3,02
4	Gold	1,701	6,55	2,39
5	Silber	0,953	6,3	2,46
6	Platin	0,769	4,60	1,93
7	Gold	0,668	4,37	1,91
8	Silber	0,394	4,57	1,90
9	Platin	0,362	3,55	1,62
10	Gold	0,250	3,19	1,39
11	Silber	0,146	3,15	1,40

Die Hrn. Dr. Stahlschmidt und Ober-Münzwardein Dr. Frick hatten die Güte, mir die unter No. 7 und 10 aufgeführten Tropfen von chemisch reinem Golde für diese Versuche zur Verfügung zu stellen.

Man ersieht aus diesen Messungen, dafs Tropfen von gleichem Volumen aus dem benutzten Platin, sowie aus reinem Gold und Silber dieselbe Gestalt und eine specifische Cohäsion a^2 von nahezu $16^{\square mm}$ haben. Hiernach haben also

reines Gold und Silber dieselbe specifische Cohäsion wie Platin und Wasser.

Eine sehr geringe Verunreinigung mit bestimmten Substanzen kann die Gestalt der Tropfen dieser Metalle bedeutend beeinflussen, und man kann auf diese Weise noch Verunreinigungen wahrnehmen, die sich sonst, die Spectral-Analyse vielleicht ausgenommen, der Beobachtung entziehen. Ich werde diesen Einfluſs in einer späteren Mittheilung genauer erörtern.

Meine Versuche, geschmolzenes (galvanoplastisch niedergeschlagenes) *Kupfer* in einer Kohlensäure-Atmosphäre auf horizontalen Thonplatten zu flachen Tropfen auszugieſsen, haben bisher noch nicht zu vollkommen befriedigenden Resultaten geführt, da das heiſse Kupfer heftige Bewegungen in der Kohlensäure-Atmosphäre erzeugt und die Oberfläche desselben bei Gegenwart geringer Mengen atmosphärischer Luft sich mit einer schwarzen Oxydschicht bekleidet. In letzterem Falle wird $K - k$ nahezu $2^{mm},9$, die Tropfen haben ähnliche Gestalt wie flache Quecksilbertropfen. Bleibt die Kupfer-Oberfläche rein, so ist die Gröſse $K - k$ bedeutend gröſser.

An einem Tropfen mit nur wenig veränderter Oberfläche fand ich $K - k = 3^{mm},8$, so daſs Kupfer wahrscheinlich dieselbe specifische Cohäsion wie Wasser hat, und mit Gold, Silber, Platin zu derselben Gruppe gehört.

Bei neun Tropfen aus *Gufseisen* von 60^{mm} bis 150^{mm} Durchmesser, die auf horizontalen Unterlagen von Thon oder Eisen ausgegossen waren, und die ich der Güte zweier Freunde, des Hrn. Dr. Karl Möller zu Kupferhammer bei Brackwede und des Hrn. Ferdinand Koch zu Carlshütte bei Alfeld verdankte, fand ich für verschiedene Eisensorten nahezu dieselben Werthe und im Mittel

	$K - k$
geschmolzenes Gufseisen (Kupferhammer)	$5^{mm},21$
» » (Carlshütte)	$5^{mm},08$

Da die Eisentropfen sich wohl schon vor dem Erstarren in freier Luft mit einer Oxydschicht bedeckt haben, so fragt

es sich freilich, ob reine Oberflächen von chemisch reinem Eisen gleiche specifische Cohäsion zeigen würden. In diesem Falle wäre Eisen und Zink (und Palladium) in eine Gruppe zu zählen, deren theoretische specifische Cohäsion nach dem erwähnten Gesetz $a^2 = 2{,}3^{\square mm},8$ ist.

Immerhin haben diese Versuche ein praktisches Interesse wegen der grofsen Oberflächenfestigkeit des festen Eisens [1]). Nimmt man das spec. Gewicht σ des geschmolzenen Gufseisens zu 7,5 an, so folgt für die Oberflächenspannung oder die Capillaritäts-Constante α desselben ein Werth, der von allen bekannten Stoffen in geschmolzenem Zustande nur von Platin (Palladium) und chemisch reinem Golde übertroffen wird. Da der Schmelzpunkt des Gufseisens aufserdem sehr hoch liegt, so mufs bei gewöhnlicher Temperatur die Oberflächenspannung des festen Eisens sehr grofs seyn, jedoch kleiner, als für festes Platin. In der That fand ich früher aus den Versuchen von Karmarsch für ausgeglühtes Eisen $\alpha = 1592^{gr}$, für Platin $\alpha = 2388^{gr}$.

Aus den hier mitgetheilten Versuchen würden sich folgende Werthe der Capillar-Constanten geschmolzener Metalle ergeben.

Tabelle II.

Capillaritäts-Constanten geschmolzener Metalle.

No.	Substanz	Schmelzpunkt	σ_0	σ	α	a_2	a
					mgr	□mm	mm
1	Gold	1200°	18,002	17,099*	131,5	15,39	3,923
2	Gufseisen (Kupferhammer)	1200		7,5 *	101,7	27,14	(5,21)
3	Gufseisen (Carlshütte)	.	.	7,5 *	96,81	25,81	(5,08)
4	Silber	1000	10,621	10,002*	79,75	15,94	3,993
5	Kupfer	1090	8,95	8,2 *	59,2	14,44	3,8

3.

In der folgenden Tabelle sind die Messungen an einigen *kohlensauren* und *schwefelsauren Salzen* zusammengestellt,

1) Pogg. Ann. Bd. 134, S. 360, 1868.

die in einem bedeckten Platintiegel geschmolzen und sobald sie geschmolzen waren, auf starke horizontale Platinbleche ausgegossen wurden.

Das specifische Gewicht σ wurde durch den Gewichtsverlust bestimmt, den eine $1^{gr},8$ schwere vor dem Knallgasgebläse geschmolzene Platinkugel, die an einem Meter langen dünnen Platindraht an dem einen Arm einer empfindlichen Waage aufgehängt war, in Wasser oder in der betreffenden geschmolzenen Substanz zeigte. Der Aufhängedraht ging durch eine Oeffnung im Boden des Glasgehäuses hindurch, welches die Waage umgab. Durchbrochene Schirme gestatteten dem Aufhängedraht sich frei zu bewegen, und hielten die warme aufsteigende Luft von der Waage ab. Der aufsteigende Luftstrom machte die Bestimmungen weniger fehlerhaft als der Temperaturwechsel, da es sehr schwierig ist, das Salz längere Zeit in einem Platintiegel bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen zu erhalten, wenn eine Bunsen'sche Gaslampe oder gar die Flamme der Glasbläserlampe zum Schmelzen der Substanz benutzt werden mufs. Die Bestimmungen von σ sind daher alle zu klein, da die Temperatur zu hoch war. Unter σ_0 steht das specifische Gewicht, welches andere Beobachter für das betreffende Salz bei gewöhnlicher Temperatur gefunden haben.

Bei schwefelsaurem Kali konnte seines hohen Schmelzpunktes wegen die eben beschriebene Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht ausgeführt werden und wurde für dieses Salz der Werth von $\sigma = 2{,}1$ angenommen. Diese Zahl ist deshalb mit einem * bezeichnet, welches Zeichen auch in den übrigen Tabellen dieselbe Bedeutung hat.

Tabelle III.

	σ_0	σ	$K-k=a$	a^3	α
			mm	□mm	mgr
Kohlensaures Lithion	2,111	1,787	4,17	17,39	15,54
» Natron	2,509	2,041	4,03	16,24	16,58
» Kali	2,267	2	3,85	14,82	14,82
Schwefelsaures Natron	2,66	2,104	4,2	17,64	18,56
» Kali	2,66	2,1	3,99	15,92	16,73

4.

Für kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali wurden auch nach der *ersten* Methode in der früher [1]) angegebenen Weise die Capillaritäts-Constanten aus dem Gewichte G der Tropfen bestimmt, die an einem vertikalen Platindraht vom Durchmesser $2r$ in dem vorderen oxydirenden Theil einer Löthrohrflamme sich anschmelzen liefsen, mit Hülfe der Relation [2]).

$$\alpha = \frac{a^2}{2}\sigma = \frac{G}{2r\pi}.$$

Die Versuche gaben folgende Resultate.

$2r$	Schwefelsaures Natron		Schwefelsaures Kali		Kohlensaures Natron	
	G	α	G	α	G	α
mm	gr	mgr	gr	grm	gr	grm
0,5569	0,0315	18,01	0,0295	16,87	0,03235	18,49
0,3974	0,02367	18,95	0,02362	18,92	0,0232	18,59
0,1968	0,01155	18,69	0,01145	18,53	0,01092	17,67
	Mittel	18,55	Mittel	18,11	Mittel	18,25

Diese Zahlen für kohlensaures Natron weichen von der früheren Bestimmung [3]) ab, weil dort die Perle bei dem Schmelzen in der Spitze der inneren Löthrohrflamme eine Zersetzung erfahren hatte.

Berechnet man auch die früheren Bestimmungen nach der *ersten Methode* für kohlensaures Kali mit den direct durch den Versuch gefundenen Werthen von σ, so findet man folgende Werthe der Capillaritäts-Constanten:

Tabelle IV.

	σ	a	a^2	α
		mm	□mm	mgr
Kohlensaures Natron	2,041	4,23	17,88	18,25
» Kali	2	4,04	16,33	16,33
Schwefelsaures Natron	2,104	4,20	17,64	18,55
» Kali	2,1 *	4,15	17,25	18,11

1) Pogg. Ann. Bd. 185, S. 635. 1868.

2) In den Tabellen ist a^2 immer in Quadratmillimetern aufgeführt. Multiplicirt man es aber noch mit 1^{mm}, so geht die für a^2 gegebene Zahl in Cubikmillimeter über und mifst das Flüssigkeits-Volumen, das von einer vertikalen Wand von 2^{mm} Peripherie getragen werden kann.

3) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 635, 1868.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen stimmen, wie eine Vergleichung der Tabellen III und IV lehrt, mit einander überein. Die darin aufgeführten Salze haben alle nahezu dieselbe specifische Cohäsion wie Wasser.

5.

Aehnliche Bestimmungen wie bei kohlensauren und schwefelsauren Salzen wurden nach der *zweiten* Methode (§. 1) an *salpetersauren Salzen* und *Chlor-Metallen* gemacht, die in einem bedeckten Platintiegel geschmolzen, und sobald sie geschmolzen waren, auf starke horizontale Platinbleche ausgegossen wurden. Nur Chlor-Lithium wurde in einem Silbertiegel, Chlor-Silber in einem Porcellantiegel in einem Chlor-Strome, geschmolzen und letztere Substanz immer, Chlorkalium zum Theil, auf ebenen Porcellanplatten ausgegossen. Bei Chlorkalium bildete sich auf Platinblech nicht immer ein Tropfen mit vertikalen Oberflächenelementen. Das geschmolzene Chlorsilber war gleich nach dem Ausgiefsen farblos, trübte sich aber sofort unter der Einwirkung des Lichtes.

Tabelle V.

	σ_0	σ	$K-k=a$	a^2	α
			mm	□mm	
Salpetersaures Natron	2,26	1,878	2,92	8,55	8,03
» Kali	2,087	1,702	2,89	8,35	7,11
Chlor-Lithium	1,998	1,515	2,92	8,53	6,46
» Natrium	2,16	1,612	2,90	8,41	6,78
» Kalium	1,995	1,612	2,96	8,76	7,06
» Calcium	2,205	2,120	3,08	9,49	10,07
» Strontium	2,960	2,770	2,86	8,18	11,33
» Barium	3,851	3,700*	2,88	8,29	15,34
» Silber	5,55	5,3 *	2,86	8,18	21,68

Die Zahlen der vorstehend zusammengestellten Versuchsresultate zeigen, dafs salpetersaure Salze und ebenso die Chlor-Metalle nahezu dieselbe specifische Cohäsion haben, obwohl nach meinen früheren Untersuchungen die Metalle, aus denen sie entstanden, verschiedene specifische Cohäsion

besitzen. Die Abweichungen von der theoretisch geforderten Zahl $a^2 = 8^{\square mm},6$ erklären sich zum Theil durch eine beim Schmelzen nicht zu vermeidende Zersetzung der Salze.

Die nach der ersten Methode für Kalisalpeter und Chlor-Metalle erhaltenen Zahlen [1]) waren wegen der durch die Flammengase bewirkten oberflächlichen Zersetzung der Substanz fehlerhaft, und alle zu grofs, da sich kohlensaure Salze mit gröfserer Cohäsion wie die Chlor-Metalle gebildet hatten.

6.

Andere Haloïdsalze als Chlor-Metalle zeigten, mit der zweiten Methode untersucht, bedeutend kleinere specifische Cohäsion wie Quecksilber. Bei einigen, wie Jodnatrium, bin ich nicht im Stande gewesen, Tropfen mit vertikalen Oberflächenelementen zu erhalten; andere wie Zink und Cadmiumsalze liefsen sich nicht ohne Zersetzung schmelzen, und selbst bei den in der folgenden Tabelle aufgeführten mag dieſs stattgefunden, und die Werthe von $K - k$ beeinflufst haben.

Tabelle VI.

	σ_0	σ	$K - k = a$	a^2	α
			mm	□mm	mgr
Bromnatrium	3,079	2,448	2,02	4,08	5,00
Bromkalium	2,415	2,199	2,12	4,49	4,93
Bromsilber	6,425	6,2 *	2	4	12,4
Jodkalium	3,076	2,497	2,20	4,84	6,04

Hiernach würden die Salze der vorstehenden Tabelle nahezu eine specifische Cohäsion wie Schwefel, oder halb so grofs, wie Quecksilber und Chlor-Metalle besitzen.

7.

Endlich habe ich noch einige Zuckerarten und Fette bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und auf Pla-

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 642, 1868.

tinblech ausgegossen, das mit Lycopodium-Pulver bestäubt war, um das Ausfliefsen der Tropfen zu vermeiden und die Bildung vertikaler Oberflächenelemente zu begünstigen: Eine geringe Zersetzung des Zuckers, besonders des Rohrzuckers, war dabei nicht zu vermeiden.

Die im Folgenden zusammengestellten Versuche zeigen, dafs die specifische Cohäsion a^2 dieser Stoffe nahezu dieselbe, wie die des Quecksilbers ist. Die neben Wallrath und Paraffin in Klammern gesetzten Zahlen geben den Schmelzpunkt der von mir untersuchten Substanz.

Tabelle VII.

	σ	σ	$K-k=a$	a^2	α
			mm	□mm	mgr
Rohrzucker (160°)	1,606	1,6 *	2,92	8,53	6,82
Traubenzucker	1,39	1,3 *	3	9	5,85
Pectinzucker (160°)	?		3,03	9,18	
Wallrath (44°)		0,842	2,81	7,89	3,32
Paraffin (54°)		0,776	2,85	8,14	3,16

8.

Von den in meiner früheren Mittheilung[1]) der Gruppe III zugezählten Körpern bleibt nach diesen Untersuchungen nur noch die Borsäure übrig, und ich glaube, dafs auch diese der Quecksilbergruppe zuzuzählen seyn wird.

Die Borsäure ist in der Löthrohrflamme nur sehr schwer schmelzbar und wird zähe flüssig, wie Glas, so dafs sich genaue Messungen nicht anstellen lassen. Da sie sich in der inneren Löthrohrflamme schneller als in der äufseren verflüchtigt, so ist es wahrscheinlich, dafs auch sie wie viele Salze von den Flammengasen zersetzt wird, und dafs selbst bei Versuchen in der oxydirenden Flamme noch nicht der Werth der Capillar-Constante der geschmolzenen reinen Borsäure gefunden wird, obwohl die erhaltenen Zahlen, wie die folgende Zusammenstellung lehrt, kleiner als in meinen früheren Beobachtungen gefunden wurden, wo die Borsäure

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 643, 1868. Tab. II.

in der Spitze der inneren Löthrohrflamme geschmolzen worden war.

Borsäure.

$2r$	G	α
mm	gr	mgr
0,5569	0,01455	8,318
0,3974	0,01117	8,945
		Mittel 8,631

	Schmelzpunkt	σ	α	a^2	a
			mgr	□mm	mm
Borsäure	1700°	1,75	*8,631	9,865	3,141

Schliefslich spreche ich den Hrn. Dr. Scheibler, Dr. Schultz und Dr. Stahlschmidt für die freundliche Mittheilung eines grofsen Theiles der bei diesen Versuchen benutzten chemischen Verbindungen meinen Dank aus.

Die im Vorhergehenden beschriebenen und nach der zweiten Methode angestellten Messungen bestätigen also das früher von mir aufgestellte Gesetz, dafs alle geschmolzenen Substanzen bei einer ihrem Schmelzpunkte naheliegenden Temperatur specifische Cohäsionen zeigen, die sich nahezu wie die Zahlen 1, 2 etc. verhalten. Die früher gefundenen Abweichungen von diesem Gesetz erklären sich sehr einfach durch eine Zersetzung der geschmolzenen Substanz an der Oberfläche, wie ich in einer späteren Mittheilung noch ausführlicher nachweisen werde.

Geschmolzene Substanzen von ähnlicher chemischer Zusammensetzung haben dieselbe specifische Cohäsion a^2 bei einer Temperatur, die ihrem Schmelzpunkte möglichst nahe liegt.

Wasser, kohlensaure und schwefelsaure (wahrscheinlich auch phosphorsaure) Salze zeigen in geschmolzenem Zustande doppelt so grofse specifische Cohäsion wie Quecksilber;

salpetersaure Salze, Chlor-Metalle, Zuckerarten und Fette[1]) *dieselbe; Brom- und Jod-Metalle halb so grofse specifische Cohäsion wie Quecksilber.*

Von Metallen haben Blei, Wismuth, Antimon dieselbe specifische Cohäsion wie Quecksilber, Platin, Gold, Silber, Kadmium, Zinn, Kupfer doppelt so grofse, Zink (Eisen, Palladium) drei Mal so grofse, Natrium sechs Mal so grofse specifische Cohäsion wie Quecksilber.

Berlin im Juli 1869.

XI. *Ueber die specifische Wärme der Luft bei constantem Volumen;*

von Witte,

Lehrer an der Fürstenschule zu Pleſs in Schlesien.

Die momentane Erhöhung der Spannkraft eines Gases, wie sie z. B. bei schneller Compression desselben stattfindet, läfst sich wegen den Schwankungen des Quecksilbers in einem damit in Verbindung gesetzten Barometer schwer bestimmen. Ein Metallbarometer wird diesen Schwankungen weniger ausgesetzt seyn, und gänzlich vermeiden lassen sich dieselben durch folgendes Verfahren.

A Fig. 11 Taf. I ist ein Gefäfs, in welchem das Gas durch eine Luftpumpe *B* schnell comprimirt wird. Mit *A* ist ein Gefäfs *D* durch eine Röhre *CC* verbunden, welche durch einen Hahn *E* verschliefsbar ist. Mit *D* ist ein gebogenes Glasrohr *F* in Verbindung gesetzt, welches mit einer Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, gefüllt ist. Nun wird durch irgend eine Vorrichtung ungefähr die Spannkraft in *D* hergestellt, welche man in *A* beobachten zu können erwar-

1) Wahrscheinlich auch Alkohole, fette und ätherische Oele, wenn es gelingen sollte dieselben bei einer wenig über ihrem Schmelzpunkte gelegenen Temperatur zu untersuchen.

tet, und der Hahn *E* geschlossen. Dann wird das Glas in *A* schnell comprimirt und dadurch erwärmt. In dem Augenblicke, wo in *A* die gröfste Expansivkraft ist, öffnet man den Hahn *E* und schliefst ihn sogleich wieder. War nun der Druck in *D* noch geringer, als er in diesem Augenblicke in *A* ist, so steigt die Quecksilbersäule in dem äufsern Schenkel von *F* noch, war er gröfser, so fällt sie. Man wiederholt dann, nachdem in *A* der ursprüngliche Druck wieder hergestellt ist, denselben Versuch, und das Schwanken des Quecksilbers in *F* wird jedes Mal geringer werden, bis es nach einer gewissen Anzahl von Beobachtungen sich beim momentanen Oeffnen des Hahns nicht mehr bewegt. Dann ist der constante Druck in *D* gleich dem Drucke, welcher in *A* in dem Augenblicke statthatte, wo der Hahn geöffnet war, also in unserm Falle gleich dem Maximum des Druckes in *A*.

Es kommt also nur darauf an, dafs man dieselbe Compression in *A* so oft wiederholen kann, bis in *F* kein Schwanken des Quecksilbers mehr zu bemerken ist.

Ich habe die Methode durch eine Reihe von Beobachtungen geprüft, durch welche ich das Verhältnifs $\frac{c}{c_1}$ bestimmt habe, wo c die specifische Wärme der Luft bei constantem Drucke, c_1 die bei constantem Volumen bezeichnet.

Das Glasgefäfs *A* Fig. 12 Taf. I von 2,309 Liter Inhalt ist mit einer Luftpumpe von 69^{mm} Durchmesser im Lichten und etwa 380^{mm} Länge in Verbindung gesetzt. Um denselben Hub resp. Druck beliebig oft wiederholen zu können, ist die in Millimeter getheilte Kolbenstange mit einer verstellbaren Messinghülse *J* versehen, an welcher ein Nonius angebracht ist, um genau ablesen zu können, wie weit man comprimirt hat. *G* ist ein Trockenapparat, durch welchen die in *A* eintretende Luft streichen mufs, *H* ein Hahn, welcher dieselbe in *A* abschliefst. Um ein möglichst schnelles Oeffnen und Schliefsen des Hahnes *E* zu bewirken, hat derselbe eine einfache Durchbohrung, so dafs derselbe bei einer halben Umdrehung sich gerade einmal öffnet und schliefst,

also vor und nach derselben geschlossen und nur während derselben einen Moment geöffnet ist.

Ein Versuch, bei dem die Luft in *A* comprimirt wird, wird nun in folgender Weise angestellt. *A* ist mit trockener Luft gefüllt; die Hähne *H* und *E* sind offen, so dafs die Luft im ganzen Apparate unter atmosphärischem Druck steht. Der Kolben in *F* steht etwa so, wie die Zeichnung angiebt. Das Quecksilber, welches in beiden Schenkeln von *F* gleich hoch steht, wird durch ein Kathetometer beobachtet und sein Stand, etwa 145,7^{mm}, notirt. Jetzt wird *H* geschlossen und die Luft im ganzen Apparate durch die Luftpumpe *F* so weit comprimirt, dafs das Quecksilber in dem äufseren Schenkel von *F* etwa bis 154^{mm} steigt. Dann wird *E* geschlossen, das Quecksilber sinkt wieder etwas und komme zur Ruhe bei 153,5^{mm}. *H* wird wieder geöffnet, der Kolben in *F* so weit geschoben, dafs er unten gegen den Deckel der Luftpumpe stöfst und die Messinghülse *J* so festgestellt, dafs der Spielraum des Kolbens genau 10^{mm} beträgt. Nun wird *H* geschlossen und der Kolben schnell so weit herabgedrückt, dafs die Messinghülse oben gegen den Deckel der Luftpumpe schlägt (also um 10^{mm}). In dem Augenblicke, wo diefs der Fall ist, dreht ein Gehülfe den Hahn *E* um. Da die Expansivkraft in *D* stärker ist, als sie in *A* in dem Augenblicke war, wo der Hahn geöffnet war, so sinkt das Quecksilber in *F* noch, z. B. bis 153^{mm}. Man hebt den Kolben der Luftpumpe wieder um 10^{mm}, öffnet *H*, damit sich der Druck in *A* mit dem atmosphärischen ausgleicht, schliefst dann *H* und wiederholt denselben Versuch, so wird das Quecksilber in *F* wiederum sinken, z. B. bis 152,4^{mm}. Nach etwa fünf Versuchen kommt dasselbe bei 151,7^{mm} zur Ruhe, und man kann nun dieselbe Compression beliebig oft wiederholen, der Stand desselben ändert sich nicht mehr, vorausgesetzt, dafs der Barometerstand derselbe bleibt. Damit der Apparat sich nicht erwärmt, läfst man zwischen den einzelnen Versuchen einige Zeit vergehen und tritt von demselben

zurück. Selbstverständlich ist darauf Rücksicht zu nehmen, dafs die Temperatur des Zimmers möglichst gleichmäfsig sey.

Da das Quecksilber in einem Schenkel 6^{mm} gestiegen ist, so ist es im andern um 6^{mm} gefallen, vorausgesetzt, dafs die Schenkel gleich weit sind. $\frac{c}{c_1}$ berechnet sich hieraus nach der Formel

$$\frac{c}{c_1} = 1 + \frac{p'v' - pv}{p(v' - v)}.$$ [1])

1) Da ich nicht weifs, ob diese Formel sonst bekannt ist, leite ich dieselbe hier ab:

Ich denke mir das Volumen v' mit der Temperatur t' unter dem constanten Drucke p erwärmt, bis es die Temperatur t und das Volumen v hat, so ist

$$\frac{pv'}{1+\alpha t'} = \frac{pv}{1+\alpha t}$$

$$1+\alpha t' = \frac{v'}{v}(1+\alpha t)$$

$$t' = \frac{v'(1+\alpha t) - v}{v\alpha}$$

$$t - t' = \frac{v\alpha t + v - v'(1+\alpha t)}{v\alpha}$$

$$= \frac{v - v'}{v} \cdot \frac{1+\alpha t}{\alpha}.$$

Wenn ich nun das Gas wieder zu dem ursprünglichen Volumen v' comprimire, ohne dafs dasselbe Wärme abgiebt, so erhöht sich seine Temperatur abermals, bis t'', und der Druck steige bis p', so ist

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = \frac{p'v'}{1+\alpha t''}$$

$$t'' = \frac{p'v'(1+\alpha t) - pv}{pv\alpha}$$

$$t'' - t = \frac{p'v'(1+\alpha t) - pv - pv\alpha t}{pv\alpha}$$

$$= \frac{p'v' - pv}{pv} \cdot \frac{1+\alpha t}{\alpha}.$$

Dieselbe Wärmemenge hat also bei constantem Drucke die Temperaturerhöhung $t - t'$ und bei constantem Volumen die Temperaturerhöhung $t - t' + t'' - t$ hervorgebracht, und es ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{t - t' + t'' - t}{t - t'} = 1 + \frac{t'' - t}{t - t'}$$

$$= 1 + \frac{p'v' - pv}{pv} \cdot \frac{1+\alpha t}{\alpha} \cdot \frac{v}{v - v'} \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha t}$$

$$= 1 + \frac{p'v' - pv}{p(v - v')}.$$

Eine ähnliche Betrachtung ergiebt dieselbe Formel für die Ausdehnung.

Um die Volumina der Luft vor und nach der Ausdehnung bequem vergleichen zu können, denke man sich das Gefäfs A so, dafs es den Durchmesser 69^{mm} des Stiefels B hat, bei der Höhe x, so ist:

$$r^2\pi x = 2{,}309 \text{ Cubikdecim.}$$

woraus $x = 617^{mm}$ folgt. Die Luftpumpe B hat bis zu dem Kolben, wenn derselbe oben gegen den Deckel schlägt, die Höhe 253^{mm}, so dafs das ganze Volum durch $r^2\pi$. 870 oder kurz 870 bezeichnet werden kann. Dann ist $v' = 860$, p war 760^{mm} also $p' = 772^{mm}$, und

$$\frac{c}{c_1} = 1 + \frac{772 \cdot 860 - 760 \cdot 870}{760 \cdot 10} = 1{,}358.$$

Aus der Reihe der angestellten Beobachtungen hebe ich folgende hervor. v' bezeichne das Volumen, bis zu dem comprimirt wurde, p den Barometerstand, m die Anzahl mm, um welche das Quecksilber in einem Schenkel stieg, p' den sich daraus ergebenden Druck nach erfolgter Compression. (v ist immer 870.)

v'	p	m	p'	Daraus berechnet $\frac{c}{c_1}$
850	756	11,8	779	1,326
840	756	17,7	791,4	1,311
830	756	23,8	803,6	1,308
820	753	29,7	812,4	1,296
790	753	50,4	853,8	1,322
770	753	64,8	882,4	1,323.

Die Versuche wurden bei etwa 17° C. angestellt.

Selbstverständlich mufste bei der Berechnung wegen der Temperaturausgleichung, welche vom Beginne des Kolbenzuges bis zum Umdrehen des Hahnes stattfindet, eine Correctur angebracht werden. Diese Zeit würde sich mit den nöthigen Hülfsmitteln, besonders wenn das Umdrehen des Hahnes sich selbst regulirt, leicht bestimmen lassen. Die Correctur würde unter übrigens gleichen Umständen um so gröfser seyn, je stärker comprimirt worden ist; da dieselbe nicht angebracht werden konnte, verdient das Resultat, wel-

ches aus den schwächeren Compressionen gewonnen wurde, am meisten Vertrauen. Ich habe daher die Compression um 10^{mm} bei verschiedenen Barometerständen wiederholt, aber immer $m = 6^{mm}$ gefunden. Beim Barometerstande 768^{mm} ergiebt sich daraus $\frac{c}{c_1} = 1{,}343$, bei $b = 756^{mm}$ ist $\frac{c}{c_1} = 1{,}367$.

Diese Abweichung erklärt sich vollkommen aus der Art der Beobachtung, welche eine zweite Fehlerquelle ist. Bei jeder Ablesung nämlich ist der Fehler kleiner als $0{,}05^{mm}$, also bei jeder Beobachtung, zu welcher zwei Ablesungen gehören, kleiner als $0{,}1^{mm}$; da aber nur ein Schenkel beobachtet werden konnte, verdoppelte sich derselbe noch; und schon eine Differenz von $0{,}1^{mm}$ würde die obige Abweichung von dem Mittelwerthe 1,356 erklären. Es würde sich daher empfehlen statt des Quecksilbers eine specifisch leichtere Flüssigkeit zu benutzen. Uebrigens ist der Einfluſs dieses Fehlers auf das Resultat natürlich am gröſsten bei geringen Compressionen, während er bei den stärkeren mehr verschwindet.

Weit mehr als bei der Compression stimmen die verschiedenen Resultate unter sich überein bei der Ausdehnung. Es wurde ausgedehnt etwa um 10, 20, 30, 40 bis 80^{mm}, und die Berechnung ergiebt immer, daſs $\frac{c}{c_1}$ zwischen 1,28 und 1,29 liegt; es ist daher nur nöthig, eine Beobachtung anzuführen, und dabei sollen zugleich die Abweichungen, welche der Barometerstand hervorbringt, erwähnt werden. Das Volumen v, welches der Ausdehnung unterworfen wurde, war 840,35, das Volumen v' bis zu dem ausgedehnt wurde 870, der Barometerstand 768^{mm}, 706^{mm} und 757^{mm}, das Quecksilber sank in einem Schenkel um $16{,}8^{mm}$, $16{,}8^{mm}$ und $16{,}6^{mm}$. Daraus berechnet sich

$$\frac{c}{c_1} \text{ resp. } = 1{,}283,\ 1{,}284 \text{ und } 1{,}286.$$

Daſs die Verdünnung der Luft einen kleineren Werth für $\frac{c}{c_1}$ ergeben würde als die Compression, war zu erwarten. Denn da die Verdünnung, um eine Temperaturausglei-

chung zu vermeiden, ziemlich schnell vor sich gehen mufs, so läfst sich nicht annehmen, dafs die Luft mit ihrer vollen Expansivkraft auf den zurückweichenden Kolben drückt. Oder mit anderen Worten: je schneller ausgedehnt wird, desto mehr nähert sich der Versuch der von Regnault gemachten Beobachtung, dafs, wenn man ein mit Luft gefülltes Gefäfs plötzlich mit einem luftleeren in Verbindung setzt, keine Temperaturerniedrigung eintritt. Dafs die Versuche trotz dieser neuen Fehlerquelle ein so durchaus übereinstimmendes Resultat liefern, scheint mir an Zufälligkeiten des Apparates und der Geschwindigkeit der Verdünnung zu liegen.

Schliefslich will ich noch einigen Einwendungen begegnen, welche sich gegen die angewandte Methode geltend machen lassen.

Um zu untersuchen, ob der Luftdruck sich hinlänglich schnell und gleichmäfsig in dem Rohre CC fortpflanzt, hatte ich zwei Hähne in demselben anbringen lassen, den einen unmittelbar an A, den andern 45^{mm} davon entfernt. Ihre Anwendung ergab keinen Unterschied.

An Stelle des Hahnes war ursprünglich ein Ventil, welches sich aber nicht empfindlich genug zeigte. Dieses Hahnventil aber, wenn ich es so nennen darf, ist so empfindlich, dafs wenn der Gehülfe, welcher den Hahn umdreht, dieses einen Augenblick zu spät thut, das Quecksilber merklich schwankt, natürlich in Folge der inzwischen schon stattfindenden Ausgleichung der Temperatur; erst nach mehreren gleichmäfsigen Versuchen erreicht es dann wieder seinen ursprünglichen Stand.

Die Bedenken, welche Hr. Kohlrausch (Pogg. Ann. 1869 No. 4, S. 624) gegen das auf anderem Wege von ihm gefundene Resultat $\frac{c}{c_1} = 1{,}302$ anführt, lassen sich gegen das oben gefundene $\frac{c}{c_1} = 1{,}356$ in weit geringerem Grade geltend machen.

Die vorstehende Untersuchung scheint mir auch bei der

Unvollkommenheit der mir zu Gebote stehenden Hülfsmittel zu ergeben,

dafs der Werth $\frac{c}{c_1} = 1{,}35$ dem wahren Werthe dieses Quotienten nahe kommt, abgesehen von einer noch anzubringenden Correctur, mit deren Berücksichtigung sich $\frac{c}{c_1} > 1{,}35$ ergeben würde;

und dafs sich mit den nöthigen Hülfsmitteln durch die beschriebene Methode das Verhältnifs $\frac{c}{c_1}$ sehr genau wird bestimmen lassen.

XII. *Bemerkungen über die chemische Constitution der plagioklastischen Feldspathe;* *von G. Tschermak,*

Director d. Hof-Mineralien-Kabinets in Wien.

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich eine Arbeit, in welcher aufser Anderem gezeigt wurde, dafs die chemische Zusammensetzung der plagioklastischen Feldspathe einem einfachen Gesetze folge, welches dahin lautet, dafs alle diese Feldspathe sich als isomorphe Mischungen zweier chemischen Verbindungen darstellen [1]).

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs alle plagioklastischen Feldspathe in Bezug auf ihre Krystallform und Spaltbarkeit isomorph sind, indem sie in ihren Winkeln keinen gröfseren Unterschied darbieten, als er bei isomorphen Körpern gewöhnlich vorkommt.

Zweitens ist es bekannt, dafs die chemische Zusammensetzung dieser Feldspathe zwischen zwei Extremen schwankt, welche durch die Formeln des Albits und des Anorthits gegeben sind, nämlich

1) Sitzungsberichte der Wiener Akademie Bd. L, S. 566 und diese Ann. Bd. CXXV, S. 139.

	Albit $Na_2 Al_2 Si_6 O_{16}$	Anorthit $Ca_2 Al_4 Si_4 O_{16}$
Kieselsäure	68,6	43,0
Thonerde	19,6	36,9
Kalkerde	0,0	20,1
Natron	11,8	0,0.

Die Menge der Kieselsäure schwankt zwischen 68,6 und 43,0 Proc. Die Menge der Thonerde zwischen 19,6 und 36,9 Proc. usw.

Durch diese beiden Thatsachen ist es nahe gelegt, dafs alle Zwischenglieder Mischungen dieser beiden Extreme sind. Diese Annahme habe ich durch den Vergleich zwischen Rechnung und Beobachtung an einer grofsen Anzahl von Analysen geprüft nach einer Methode, die ich für die einzig richtige halte. Es werden nämlich die nach jener Annahme berechneten Zahlen direct mit den Daten der Analysen verglichen und die Uebereinstimmung zeigte, dafs die Annahme richtig war. Auch das nach der letzteren berechnete Eigengewicht wurde mit den Beobachtungen verglichen, und es zeigte sich eine solche Uebereinstimmung, welche bei diesen Beobachtungen überhaupt möglich erscheint. Dafs es auch Analysen giebt, welche mit der Rechnung nicht übereinstimmen, ist begreiflich, wenn man bedenkt, dafs öfter unreine oder zersetzte Mineralien untersucht oder fehlerhafte Methoden angewandt werden.

Demnach konnte das Mischungsgesetz dahin formulirt werden, dafs die plagioklastischen Feldspathe isomorphe Mischungen zweier Verbindungen sind, welche im Albit und im Anorthit nahezu rein auftreten.

Früher hatte man angenommen, dafs es unter den plagioklastischen Feldspathen aufser dem Albit und Anorthit noch mehre Mineralgattungen gebe, welche bestimmte chemische Verbindungen darstellen wie der Oligoklas, Andesin, Labradorit. Ich konnte aber nachweisen, dafs diefs nicht der Fall sey, vielmehr alle mit diesem Namen bezeichnete Feldspathe in ihrer Zusammensetzung variiren und entspre-

chend dem angeführten Gesetze zusammen eine Reihe isomorpher Mischungen darbieten.

Aufserdem wies ich darauf hin, dafs die kalihaltigen plagioklastischen Feldspathe sich als eine Mischung von Albit, Anorthit und einer dritten Verbindung darstellen, welche im Adular fast rein auftritt, nämlich $K_2 A_2 Si_6 O_{16}$. Die letztere Verbindung betrachtete ich nicht als isomorph zugemischt sondern durch Verwachsung beigemengt, da die Verbindung $K_2 Al_2 Si_6 O_{16}$ bisher noch nicht in der triklinen Form des Albits beobachtet worden ist.

Durch Vergleichung der Formeln des Albits und des Anorthits nämlich

$Ca_2 Al_2 Al_2 Si_4 O_{16}$ Anorthit
$Na_2 Al_2 Si_2 Si_4 O_{16}$ Albit

gelangte ich zu der Ansicht »dafs man in der Gleichartigkeit der atomistischen Constitution wohl einen Grund der Isomorphie erkennen dürfe« und zeigte überdiefs, dafs in der Verbindung Albit thatsächlich die Mengen Si_4 und Si_2, welche bei diesem Vergleiche verschieden erscheinen, auch in chemischer Beziehung verschieden sind, indem bei chemischen Verwandlungen die Menge Si_6 sich in die beiden Si_4 und Si_2 trennt.

Ich sprach es damals auch aus, dafs es dem angeführten Mischungsgesetze zufolge unter den unzersetzten Feldspathen keinen alkalifreien Labradorit, keinen kalkfreien Oligoklas geben könne, dafs ein kalkreicher Feldspath nicht das Mischungsverhältnifs des Albits haben könne, Dinge die nach der früheren Auffassung für möglich gehalten werden. Bald nach dem Erscheinen meiner Arbeit veröffentlichte Streng eine Abhandlung über denselben Gegenstand [1]), in welcher er die beiden ersten Thatsachen, nämlich die Isomorphie und das Schwanken der Zusammensetzung zwischen den genannten Extremen anerkennt, das Statthaben des von mir gefundenen Mischungsgesetzes jedoch bestreitet, auch eine Widerlegung in folgender Weise versucht. Wenn die plagioklastischen Feldspathe nach dem Gesetze $a(Na_2 Al_2 Si_6 O_{16})$:

1) Jahrbuch f. Mineralogie 1865, S. 411.

$b(Ca_2 Al_4 Si_4 O_{16})$ zusammengesetzt sind, dann mufs sich, sagt Streng, bei jeder Analyse aus der gefundenen Kieselsäuremenge, welche $(6a + 4b)SiO_2$ ist, und aus der Menge der Thonerde, welche $(a + 2b)Al_2O_3$ ist, die entsprechende Menge der Kalkerde, nämlich $2b$. CaO und die des Natron nämlich a . Na_2O, ebenso das Verhältnifs $a : 2b$ berechnen lassen.

Streng führt nun die Rechnung bei einer grofsen Anzahl von Analysen durch und findet, dafs das gefundene Verhältnifs von dem berechneten $a : 2b$ oft stark abweiche. Die Voraussetzung Streng's, dafs sich dieses Verhältnifs in der angegebenen Weise berechnen lasse, ist aber nur im Principe richtig. Man darf nicht übersehen, dafs die Daten auch der besten chemischen Analysen mit unvermeidlichen Fehlern behaftet sind.

Wenn man die Rechnungsmethode Streng's prüft, erkennt man leicht, dafs wenngleich die Zusammensetzung der Plagioklase dem von mir erkannten Gesetze folgt, doch das berechnete Verhältnifs $a : 2b$ schon bei den Labradoriten um 21 Proc. gegen die Beobachtung abweichen kann, bei dem sog. Oligoklas und bei den dem Anorthit nahestehenden Feldspathen aber um mehre hundert Procent, wofern bei der Bestimmung der Kieselsäure ein Fehler bis zu $\pm 0{,}5$ Proc., bei der Thonerde ebensoviel, bei der Kalkerde bis zu $\pm 0{,}3$, beim Natron bis zu $\pm 0{,}2$ Proc. zugegeben wird. Fehler die mäfsige und häufig vorkommende genannt werden müssen.

Den Gegenbeweis Streng's kann man demnach wohl nicht gelten lassen, wie denn überhaupt die angeführte Rechnungsmethode wohl nur selten bei chemischen Analysen anwendbar seyn dürfte.

Im weiteren Verlaufe der Abhandlung schlägt Streng vor, alle plagioklastischen Feldspathe als eine lange Reihe von Substitutionsproducten eines Typus, den er Kalknatronfeldspath nennt, anzusehen, indem eine Vertretung und Ersetzung zwischen Ca und Na_2 sowie zwischen R Al_2 und Si_2 möglich gedacht und die Begriffe der Substitution und der

isomorphen Mischung nicht auseinander gehalten werden. Abgesehen von dem theoretischen Bedenken, abgesehen davon, dafs eine Prüfung jener Annahme durch Vergleich mit den Zahlen der Analysen nicht durchgeführt erscheint, würde, wie ich glaube, jede ähnliche Annahme, gegenüber der älteren Anschauung, welche in der Plagioklasreihe fünf verschiedene chemische Verbindungen erblickte, keinen bedeutenden Vortheil bieten.

Streng will auch statt des von mir angewandten Atomgewichtes des Aluminiums, nämlich Al = 27,5, das doppelte, d. i. 55, einführen, wodurch allerdings die atomistische Gleichartigkeit der Verbindungen Albit und Anorthit aufgehoben würde, aber jene Verdoppelung des Atomgewichtes für Aluminium scheint mir, nach dem heutigen Stande der Erfahrungen, nicht ganz gerechtfertigt, und ich kann daher nur Al = 27,5 für richtig halten.

Rammmelsberg hat ebenfalls seine Ansichten über den hier behandelten Gegenstand ausgesprochen. Er verglich die Zahlen, welche sich aus dem von mir entwickelten Mischungsgesetze berechnen mit den Daten der Analysen nach der Methode der Sauerstoffverhältnisse, und gelangte zu einem günstigen Ergebnifs [1]). Später veröffentlichte er eine zweite Abhandlung [2]), worin er sich über die Ansichten Streng's äufsert. Das Streng'sche Rechnungsverfahren wird wiederholt und es zeigt sich, dafs zwei drittel der überhaupt brauchbaren Analysen mit meiner Theorie stimmen. Rammelsberg hält übrigens die Streng'sche Berechnungsweise, die ich zuvor besprochen, nicht für maafsgebend, weil die Fehler der analytischen Ergebnisse nicht aufser Acht gelassen werden dürfen. Er spricht endlich den Satz aus:

> Die besseren Analysen beweisen, dafs die Kalknatronfeldspathe isomorphe Mischungen von reinem Kalkfeldspath (Anorthit) und reinem Natronfeldspath (Albit) sind.

1) Pogg. Ann. Bd. 126 (1865) S. 39 ff.
2) Zeitschr. d. deutsch geol. Gesellsch. Bd. 18 (1866) S. 200 ff.

Rammelsberg findet die beiden Verbindungen Albit und Anorthit nicht gleichartig, hinsichtlich der Zahl der Atome, weil er ebenfalls zu der Ansicht hinneigt, dafs das von mir gebrauchte Atomgewicht Al = 27,5 zu verdoppeln sey. Diese Ansicht scheint mir aber, wie gesagt, nicht hinreichend begründet. Da aber Rammelsberg überhaupt die Anschauung vertritt, dafs die gleiche Zahl der Atome kein Grund der Isomorphie sey, ich aber glaube, dafs diese Gleichheit eine, aber nicht die alleinige Ursache seyn dürfte, so ist über diesen Punkt wohl keine Discussion zu führen, bevor nicht mehr Thatsachen vorliegen.

Bunsen hat sich an der Besprechung der von mir vertretenen Theorie ebenfalls betheiligt [1]) und hat eine Methode angegeben, nach welcher die aus dieser Theorie folgenden Zahlen auf eine exacte Weise mit den analytischen Ergebnissen verglichen werden können. Es ist klar, dafs Bunsen's exacte Methode der Berechnung in allen Fällen anzuwenden ist, in welchen die sorgfältige Analyse eines Plagioklas vorliegt, welcher sich bei der mikroskopischen Untersuchung als rein erwies.

In der letzten Zeit hat auch Gerhard vom Rath einen Beitrag zur Discussion der genannten Theorie geliefert [2]). Dieser Forscher neigt sich wieder der Streng'schen Ansicht zu, welche er in Rammelsberg's Abhandlung noch nicht widerlegt zu sehen scheint, und glaubt auch eine Thatsache anführen zu können, welche der von mir entwickelten Theorie widerspricht. Nach der letzteren giebt es keinen natronfreien Labradorit. Anders gesagt: Wenn die Analyse eines plagioklastischen Feldspathes das Verhältnifs $3SiO_2$ zu Al_2O_3 angiebt, dann mufs auch Natron vorhanden seyn, und zwar stehen Natron und Kalkerde in dem Verhältnifs Na_2O zu $3CaO$. G. v. Rath giebt eine von ihm ausgeführte Analyse an, welche sich auf einen Plagioklas bezieht, den er im Närödal in Norwegen als fast alleinigen Bestandtheil eines Gesteines auffand. Diese Analyse giebt allerdings

1) Annalen d. Chemie 6. Supplementbd. S. 188.
2) Pogg. Ann. Bd. 136, S. 405.

beiläufig das Verhältnifs $3SiO_2$ zu Al_2O_3, aber so wenig Natron, dafs das gefundene Verhältnifs zwischen Natron und Kalkerde ein ganz anderes ist, als das von der Theorie geforderte. Demnach sagt G. v. Rath ganz richtig, dafs »die Analyse unvereinbar sey mit der Annahme einer Mischung aus Albit und Anorthit« und es würde allerdings, wenn ein vollständig reiner plagioklastischer Feldspath von solcher Zusammensetzung existirte, jener Theorie »die Spitze gebrochen«.

Ich vermuthete aber, dafs vielleicht eine Beimengung oder ein ähnlicher Umstand die gefundene Abweichung hervorgerufen habe, und bat Hrn. Professor G. v. Rath um eine Probe dieses Plagioklas, damit ich mich durch den Augenschein überzeugen könne. Mit grofser Bereitwilligkeit erfüllte der hochverehrte College meine Bitte, und übersandte mir sowohl ein Stückchen des Gesteines als auch eine Parthie der Splitter, aus welchen er das Material für die Analyse gewonnen, wofür ich ihm zum gröfsten Danke verpflichtet bin.

Ich ging nun daran das Material mikroskopisch zu untersuchen. Das Gesteinstück besteht fast ganz aus Plagioklaskörnern. Zwischen diesen erblickt man hie und da grüne Pünktchen, welche aus zwei Mineralien bestehen. Das eine ist dem Phästin ähnlich, d. i. es sieht aus wie ein zu Talk umgewandelter Bronzit, das zweite häufigere ist ein Chlorit, der sich optisch einaxig erwies. In dem letzteren fand ich bei der mikroskopischen Prüfung sehr feine durchsichtige Körnchen von zuweilen sechsseitigem Umrifs eingeschlossen.

Von dem Plagioklas wurden ganz reine Körner ausgewählt und Dünnschliffe davon angefertigt. Der Plagioklas hat eine ausgezeichnete lamellare (Viellings-) Structur, die zwischen gekreuzten Nicols ein prächtiges Bild hervorruft, er ist übrigens nicht frei von Einschlüssen, die regellos vertheilt sind. Am häufigsten sieht man durchsichtige sehr dünne gewöhnlich in die Länge gezogene Blättchen von bald rhomboïdischem bald sechsseitigem Umrifs. Die ebenen

Winkel konnten nicht genau gemessen werden, doch gaben günstiger gelegene Blättchen nahezu 60° und 120°. Die Blättchen sind optisch einaxig oder schwach zweiaxig. Sie können Glimmer oder Chlorit seyn. Ferner sieht man kurze dicke Säulchen, die rhombische Krystallform zu haben scheinen, im Querschnitt ein Sechseck, im Längsschnitt ein Rechteck bieten und optisch zweiaxig sind. Endlich bemerkt man, doch selten, Hohlräume und undurchsichtige Pünktchen, welche letzteren vielleicht auf Kupferkies zu beziehen sind, welcher auch in winzigen Körnchen hie und da zu sehen ist. Alle die Einschlüsse im Plagioklas sind andere als im Chlorit. Aus diesen Wahrnehmungen ergiebt sich, dafs auch in sehr sorgfältig ausgesuchten Splittern von Plagioklas, wie sie für die weiteren Untersuchungen gewonnen waren, fremde Beimengungen enthalten seyn müssen, die nach meiner Schätzung wohl 2 Proc., mindestens aber 1 Proc. betragen. Durch diese Beimengung war aber die viel bedeutendere Abweichung in G. v. Rath's Analyse noch nicht erklärt, und die Untersuchung wurde weiter geführt.

Das Eigengewicht bestimmte ich an sehr kleinen Stückchen mittelst eines vorzüglichen Pyknometers und bei Anwendung von luftfreiem Wasser, und fand nach mehren übereinstimmenden Versuchen die Zahl 2,729.

Die chemische Untersuchung übernahm gütigst Hr. Prof. E. Ludwig, der die Analyse mit gewohnter Umsicht und Sorgfalt an dem von mir vorsichtig ausgesuchten Mineral ausführte, und in dem scharf getrockneten Mineral fand:

Kieselsäure	48,94
Thonerde	33,26
Kalkerde	15,10
Natron	3,30
	100,60.

Aufserdem Spuren von Magnesia und Kali, welche wohl den mikroskopischen Einschlüssen zuzuschreiben sind. Dieses Resultat weicht von demjenigen, welches G. v. Rath erhielt, nicht unmerklich ab:

	v. Rath	Ludwig	Diff.
Kieselsäure	51,24	48,94	+ 2,30
Thonerde	31,31	33,26	— 1,95
Kalkerde	15,63	15,10	+ 0,53
Natron	1,86	3,30	— 1,44
Glühverlust	0,15		
	100,19	100,60.	
	$s = 2{,}714$	$s = 2{,}729$.	

Wenn man die Analyse Ludwig's nach der Theorie der Mischung aus Anorthit und Albit berechnet, so findet man nach Bunsen's Methode, dafs die Mengen der Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde und des Natrons entsprechen einer Mischung von:

76,80	78,85	75,25	72,04 Proc.	Anorthit
23,20	21,15	24,75	27,96 »	Albit.

Da nun die mikroskopischen Einschlüsse kalkfreie Mineralien zu seyn scheinen, so lege ich auf die Kalkerde das meiste Gewicht, und vergleiche daher obige Analyse mit Bunsen's Rechnung für ein Gemisch aus 75 Proc. Anorthit und 25 Proc. Albit. Es ist

	berechnet	beobachtet	Diff.
Kieselsäure	49,40	48,94	+ 0,46
Thonerde	32,60	33,26	— 0,66
Kalkerde	15,05	15,10	— 0,05
Natron	2,95	3,30	— 0,35
	$s = 2{,}723$	2,729	— 0,006.

Die neue Beobachtung stimmt also mit der Theorie, wie es bei dem Umstande, wo eine geringe Menge fremder Beimengung existirt, nur möglich ist, und ich halte daher den Plagioklas aus dem Närödal nicht für einen solchen, welcher der Theorie widerspricht, sondern für einen, der sie bestätigt. Obgleich ich nun in die Gefahr komme mit einem so ausgezeichneten Forscher wie G. vom Rath in Widerspruch zu seyn, so möchte ich es doch wagen die genannte Theorie für erwiesen zu halten und nochmals zu betonen: Es giebt keinen natronfreien Labradorit.

Der Plagioklas aus dem Närödal ist übrigens in mineralogischer Hinsicht interessant, weil er ein Glied aus jener Reihe bildet, welche bisher noch wenige Vertreter zählte. Diese ist die Reihe zwischen dem sogenannten Labradorit ($Ab_2 An_3$ oder 61 Proc. Anorthit gegen 39 Proc. Albit) und dem reinen Anorthit, die Reihe also, welche ich die Bytownit-Reihe genannt habe. Ich erlaube mir daher vorzuschlagen den Feldspath aus dem Närödal als Bytownit zu bezeichnen.

Wien am 27. Juli 1869.

XIII. *Nochmals der Labrador aus dem Närödal; von G. vom Rath.*

In der VII. Fortsetzung meiner »Mineralogischen Mittheilungen« [1]) veröffentlichte ich die Analyse eines Labradors aus dem norwegischen Närödal, welche zu beweisen schien, dafs die Theorie des Hrn. Prof. Tschermak, der zufolge Labrador und Oligoklas nicht eigenthümliche Mineralspecies, sondern isomorphe Mischungen von Anorthit und Albit sind, auf jenen Labrador keine Anwendung fände. Es konnte mir nur in besonderem Grade erwünscht seyn, dafs mein verehrter Freund Tschermak gleichfalls seine Aufmerksamkeit diesem Labrador zuwandte und Hrn. Prof. E. Ludwig in Wien um eine neue Analyse des von mir übersandten Materials ersuchte. Die Analyse Ludwig's, zu welcher ein Theil desselben Handstücks verwandt worden war, welches zu meiner Analyse gedient, wurde der kais. Akad. d. Wiss. in Wien in der Sitz. vom 1. Juli d. J. vorgelegt. Die Resultate Ludwig's, welche von den meinigen eine nicht unerhebliche Abweichung zeigten, mufsten mich, wenngleich sorgsamster Arbeit mir bewufst, veran-

1) Vergl. diese Ann, Bd. 136, S. 424.

lassen, wenigstens die wesentlichsten Bestimmungen zu wiederholen, um durch eine neue Analyse über die Richtigkeit der ersten entscheiden zu lassen. Bei dieser neuen Untersuchung gab ich mir grofse Mühe, die Kieselsäure, Thonerde und Kalk mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. Die Resultate finden sich in folgender Tabelle: I ist meine erste, II meine neue Analyse. III sind die Zahlen, welche der Formel eines reinen Kalk-Labradors entsprechen. IV ist die Analyse Ludwig's. V sind die von Tschermak berechneten Zahlen, welche einem Gemische von 75 Proc. Anorthit mit 25 Proc. Albit entsprechen würden.

	I	II	III	IV	V
Kieselsäure (50,56)*	51,24	51,78	53,13	48,94	49,40
Thonerde	31,31	30,77	30,34	33,26	32,60
Kalkerde	15,63	16,23	16,53	15,10	15,05
Natron	1,86	nicht	—	3,30	2,95
Glühverlust	0,15	bestimmt	—	—	—
	100,19		100,00	100,60	100,00

* Diese Kieselsäure-Bestimmung wurde a. a. O. nicht mitgetheilt, da ich mir dabei eines kleinen Verlustes bewufst war. Wenngleich nun die Resultate meiner ersten und zweiten Analyse nicht vollkommen übereinstimmen, so nähern sie sich andererseits doch in genügender Weise, um meine früher über diesen Labrador geäufserte Ansicht zu bestätigen. Die Analyse Ludwig's, wenngleich ich gerne vertraue, dafs dieselbe mit Sorgfalt und Geschicklichkeit ausgeführt ist, möchte demnach wohl noch nicht genügen, um zu beweisen, dafs die Zusammensetzung dieses Labradors eben so gut dem Tschermak'schen Gesetze folgt, wie die der übrigen Kalknatron-Feldspathe.

XIV. *Die erdmagnetischen Elemente für Göttingen 1867 Juli 9 nebst Säcularvariationen; von F. Kohlrausch.*

Als Mittel aus achttägigen Beobachtungen um $2\frac{1}{2}$, $10\frac{1}{2}$ und $18\frac{1}{2}$ Uhr hat sich, nach Anbringung der aus dem mittleren täglichen Gang berechneten kleinen Correctionen auf das Tagesmittel für 1867 Juli 9 und den Ort 51° 31′,8 nördl. Breite und 9° 56′,6 östl. von Greenw. ergeben;

die westliche Declination	14° 51′,7
die Inclination	66° 47′,4
die horizontale Intensität	1,8412.

Aus den früheren Beobachtungen ergiebt sich hieraus die Säcularvariation, und zwar wird für das Jahr $1867{,}52+t$ dargestellt die

westl. Declination durch $14° 51′,7 - 8′,843 \,.t - 0′,05349 \,.t^2$
Inclination » $66° 47′,4 - 1′,816 \,.t + 0′,01341 \,.t^2$
horiz. Intensität » $1{,}8412 + 0{,}00335 \,.t + 0{,}0000336 \,.t^2$

Interessant ist hierbei für die Intensität, dafs wenige Jahre, bevor ihre Messung nach absolutem Maafse durch Gaufs zum ersten Male ausgeführt wurde, nämlich im Jahre 1817 die Intensität für Göttingen ein Minimum = 1,756 hatte.

Die gute Uebereinstimmung zwischen den Formeln und den früheren Beobachtungen zeigt sich in den Differenzen, welche als beobachtet minus berechnet angegeben werden sollen [1]).

Declination		Inclination		Hor. Intensität	
1835	− 1′,8	1805	− 1′,2	1834	± 0,0000
1838	+ 1′,8	1826	+ 5′,6	1839	+ 0,0004
1841	+ 1′,8	1837	− 3′,7	1840	− 0,0013
1845	± 0′,0	1841	− 0′,4	1841	+ 0,0004
1849	+ 0′,5	1842	± 1′,7	1853	+ 0,0003
1857	− 2′,2	1852	+ 1′,1		

1) Vgl. Astr. Nachr. Bd. 72, S. 319.

XV. *Ueber die Reflexion der Wärme an der Oberfläche von Flufsspath und andern Körpern; von G. Magnus.*

(Aus d. Monatsber. d. Akad. Juli 1869.)

Nachdem es gelungen war die Wärme von verschiedenen bis 150° C. erhitzten Substanzen frei von den Strahlen der erhitzenden Flammen und anderer erwärmender Körper zu erhalten, war es möglich gewesen, in der der Akad. am 7. Juni d. J. vorgelegten Arbeit nachzuweisen, dafs es Körper giebt, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen ausstrahlen, andere, die eine gröfsere Zahl aussenden. Es schien hiernach von Interesse, die Frage zu beantworten, wie sich die Körper in Bezug auf ihr Reflexionsvermögen verhalten, ob ähnliche Verschiedenheiten, wie sie in Bezug auf die Absorption und den Durchgang der Wärme bei Körpern, die sich gegen das Licht ganz gleich verhalten, beobachtet sind, auch in Bezug auf die Reflexion der Wärme vorkommen.

Unterschiede in dem Reflexionsvermögen können nur dann bestimmt hervortreten, wenn man Strahlen reflectiren läfst, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen enthalten. Solche Strahlen konnte man früher schon erhalten, entweder indem man einzelne Theile eines, mit einem Steinsalzprisma erzeugten Spectrums benutzte, oder indem man die Strahlen einer Wärmequelle, die viele Wellenlängen aussendet, z. B. die einer Lampe durch Substanzen gehen liefs, die eine Anzahl von Wellenlängen absorbirten. Allein es giebt nur sehr wenig Substanzen, welche Strahlen von nur einer oder von wenigen Wellenlängen hindurch lassen, und aufserdem sind diese, auf eine oder die andere Weise erhaltenen Strahlen, von nur geringer Intensität.

Trotz dieser Schwierigkeit haben die HH. La Provostaye und Desains[1]) schon im Jahre 1849 gezeigt, dafs von der Wärme einer Locatelli'schen Lampe, je nachdem

1) *Comptes rendus XXVIII*, 501.

sie durch Glas oder durch Steinsalz gegangen war, verschiedene Mengen von Spiegelmetall, Silber und Platin reflectirt werden, und zwar für alle reflectirenden Flächen von der durch Glas gegangenen weniger als von der durch Steinsalz.

Bald darauf haben dieselben [1]), mit der mittelst eines Glasprismas zerlegten Wärme einer Lampe, umfangreiche Versuche veröffentlicht, bei denen sich ebenfalls zeigte, dafs die Wärme aus den verschiedenen Theilen des Spectrums verschieden reflectirt wird. Allein sie haben, ohne Zweifel wegen der geringen Intensität der auffallenden Wärme, ihre Versuche auf die Reflexion durch metallische Oberflächen beschränkt. Jetzt wo man in dem Steinsalz eine Substanz hat, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen aussendet, und auch andere Körper kennt, die bei der Temperatur von 150° C. eine beschränkte Zahl von Wellenlängen ausstrahlen, war es möglich Versuche über die Reflexion von nicht metallischen Oberflächen anzustellen. Es hat sich dabei ergeben, dafs von diesen die verschiedenen Arten der Wärme oder Wellenlängen in sehr verschiedenem Maafse reflectirt werden. Es soll hier nur eines der auffallendsten Beispiele angeführt werden. Dasselbe betrifft das Reflexionsvermögen des Flufsspaths.

Von der Wärme, welche sehr verschiedene Substanzen ausstrahlen, werden unter einem Winkel von 45° zwar nicht gleiche, aber nur wenig verschiedene Mengen reflectirt, und zwar von

Silber	zwischen	83	und	90	Proc.
Glas	»	6	»	14	»
Steinsalz	»	5	»	12	»
Flufsspath	»	6	»	10	».

Von der Wärme des Steinsalzes aber reflectirt der Flufsspath 28 bis 30 Proc., während Silber, Glas und Steinsalz von dieser Wärme nicht gröfsere Antheile als von den übrigen Wärmearten zurückwerfen.

1) *Annales de Chimie III. Sér.* XXX, 159. Pogg. Ergänz.-Bd. III, S. 411.

Auch hier hat sich, wie bei den Versuchen über den Durchgang der Wärme, bestätigt, dafs der Sylvin zwar eine grofse Menge von Steinsalzwärme, daneben aber auch noch andere Wärmearten aussendet. Denn der Flufsspath reflectirt von der Wärme des Sylvins 15 bis 17 Proc. Also weniger als von der des Steinsalzes und mehr als von der der übrigen ausstrahlenden Körper.

Wenn es ein Auge gäbe, das die verschiedenen Wellenlängen der Wärme ebenso wie die Farben des Lichtes zu unterscheiden vermöchte, so würde diesem, wenn die Strahlen des Steinsalzes auf verschiedene Körper fielen, der Flufsspath heller als alle andern erscheinen. Kämen die Strahlen vom Sylvin, so würde der Flufsspath auch heller als alle übrigen Körper erscheinen, aber nicht so hell wie bei Steinsalzbestrahlung.

Durch Melloni weifs man, dafs die verschiedenen Substanzen die Wärme in sehr verschiedenem Maafse durchlassen, und dafs die Wärmequelle, von der sie stammt, von bedeutendem Einfluſs für die Durchlassung ist. Allein man unterschied die Wärmequellen nur nach ihrem Wärmegrad und wufste, dafs mit zunehmender Temperatur die Mannigfaltigkeit der ausgestrahlten Wärmelängen zunimmt. Jetzt hat sich herausgestellt, dafs auch bei einer und derselben Temperatur, und zwar bei einer, die sehr weit von der Glühhitze entfernt ist, bei 150° C. die verschiedenen Substanzen sehr verschiedene Wärmearten aussenden, dafs also in jedem Raume eine aufserordentlich grofse Zahl verschiedener Wellenlängen sich beständig kreuzen. Diese mannigfaltige Kreuzung wird noch besonders vermehrt durch die auswählende Reflexion, die an den verschiedenen Oberflächen stattfindet.

Daher würde ein Auge, das die verschiedene Wellenlänge der Wärme wie die Farben des Lichts zu unterscheiden vermöchte, alle Gegenstände, ohne dafs sie besonders erwärmt wären, in den allerverschiedensten Farben erblicken.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1869. ANNALEN No. 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXVIII.

I. *Ueber die regelmäfsigen Verwachsungen der verschiedenen Glimmerarten untereinander sowie mit Pennin und Eisenglanz; von G. Rose.*

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wissenseh. April 1869 vom Verf. mitgetheilt.)

Die Untersuchungen über die regelmäfsigen Verwachsungen des Glimmers entstanden durch die merkwürdigen Untersuchungen von Reusch über die Schlagfigur des Glimmers, d. h. der kleinen Spalten, die sich immer um das kleine Loch bilden, welches man mit einer feinen Stahlspitze in dem Glimmer machen kann [1]). Um die Lage der Schlagfigur in Bezug auf die Krystallflächen des Glimmers mit Genauigkeit bestimmen zu können, bat Hr. Prof. Reusch mich um Uebersendung von möglichst vielen Glimmerproben aus dem mineralogischen Museum, an welchen noch die regelmäfsige Begränzung zu sehen wäre. Ich sandte ihm an dreifsig solcher Proben von verschiedenen Fundörtern, die später noch durch andere vermehrt wurden, und welche Hr. Reusch mir sämmtlich zurückschickte, nachdem er an denselben die Lage der optischen Axenebene durch eine eingeritzte Linie angegeben, die Schlagfigur und meistentheils auch den Winkel der optischen Axen bestimmt hatte [2]). Die verschiedenen Uebersendungen machten eine mehrfache Durchmusterung der sämmtlichen Exemplare des Museums

1) Vergl. darüber die Monatsberichte der Akademie von 1868, S. 428 und von 1869, S. 84; oder diese Annalen von 1869 Bd. 136, S. 130 und S. 632.

2) Die sämmtlichen Proben sind im mineralogischen Museum niedergelegt und bilden nun eine sehr schätzenswerthe Bereicherung desselben.

nöthig, und hatten manche Umänderung zur Folge, da nun manche Abtheilungen, die in dem Glimmer gemacht worden sind, mit Sicherheit bestimmt werden konnten.

Da Reusch gezeigt hatte, dafs die Spalten der Schlagfigur stets den Seitenflächen des Glimmers, also bei dem zweiaxigen Glimmer den Flächen des rhombischen Prismas von nahe 120° und der Längsfläche, und bei dem einaxigen den Flächen des hexagonalen Prismas parallel gehen, so hat man durch die Schlagfigur ein vortreffliches Mittel um die Lage der Seitenflächen des Glimmers zu bestimmen, wenn diese selbst bei unregelmäfsiger Begränzung des Glimmers nicht vorhanden sind. Da nun ferner nach Sénarmont bei dem optisch zweiaxigen Glimmer die optische Axenebene theils der langen, theils der kurzen Diagonale des rhombischen Prismas parallel geht, wodurch zwei Abtheilungen bei dem zweiaxigen Glimmer gebildet werden, so steht im erstern Fall die Spalte der Schlaglinien, die der Längsfläche parallel geht, rechtwinklig auf der optischen Axenebene, im letztern Fall ist sie ihr parallel. Reusch nennt deshalb diese Spalte die *charakteristische Schlaglinie*. Man hat also in der Untersuchung der Schlagfigur nun auch ein Mittel zu bestimmen, zu welcher der beiden Abtheilungen Sénarmont's ein Glimmer gehört, wenn auch die äufsere Form nicht bekannt und die Axenebene bestimmt ist. Dieſs ist um so wichtiger, da bei dem zweiaxigen Glimmer Spaltungsflächen vorkommen, die parallel den Zuschärfungen $(a:\frac{1}{3}b:\infty c)$ des rhombischen Prismas $(a:b:\infty c)$ gehen, die unter sich wieder ein rhombisches Prisma von nahe 120° bilden, das wenn die Seitenflächen des ersteren Prismas nicht regelmäfsig ausgebildet sind, leicht mit diesem verwechselt werden kann, und auch verwechselt worden ist, wie dieſs selbst bei Sénarmont der Fall war [1]).

Durch diese Beschäftigung mit dem Glimmer wurde meine Aufmerksamkeit wieder auf die vielen regelmäfsigen Verwachsungen gerichtet, die bei dem Glimmer vorkommen.

1) Vergleiche die Monatsberichte der Akademie von 1869, S. 85; oder diese Annalen Bd. 136, S. 633.

Ich hatte deren schon mehrere bei früheren Gelegenheiten beschrieben; diese waren nun genauer zu bestimmen, andere neu erkannte zu beschreiben, und andere von andern Mineralogen angegebene zu berichtigen, und es sind diese Untersuchungen, die ich mir erlauben werde, der Akademie hiermit vorzulegen. Da bei den hier zu erwähnenden Glimmern die Lage der Ebene der optischen Axen und die Winkel derselben genau bestimmt sind, so werde ich die Bezeichnung eines jeden Glimmers nach den optischen Axen machen. Der zweiaxige Glimmer enthält nun die Lithion-freien und die Lithion-haltigen Kaliglimmer von Rammelsberg und den Theil seines Magnesiaglimmers, der nur wenig oder gar kein Eisenoxydul enthält, welchen letzteren *Dana* Phlogopit nennt, wie die beiden ersteren Muscovit und Lepidolith. Der einaxige enthält den gröfsten Theil des Magnesiaglimmers von Rammelsberg, den nämlich mit gröfserm Eisenoxydulgehalt, den Biotit von Dana [1]).

1. Regelmäfsige Verwachsung von zweiaxigem Glimmer erster Art mit einaxigem Glimmer.

Wenn in einem Granite weifser und brauner Glimmer zusammen vorkommen, so sieht man sehr häufig beide in regelmäfsiger Verwachsung mit einander, und zwar stets so, dafs die Spaltungsflächen des einen in unveränderter Richtung in den andern fortsetzen. In der Regel umgiebt der weifse Glimmer den braunen [2]). Wenn der Granit kleinkörnig, der eingemengte Glimmer also auch kleinblättrig ist, sieht man wohl kaum davon eine Ausnahme; bei grofskörnigem Granite und grofsblättrigem Glimmer dehnt sich wohl der innere braune Glimmer unregelmäfsig aus, dringt stellenweise in den weifsen ein und umschliefst Parthien weifsen Glimmers, wie diefs auch von Reufs beobachtet ist [3]), zeigt aber auch hier im Allgemeinen immer dasselbe Ver-

1) Vgl. Dana's Mineralogie, 5. Aufl., S. 301.

2) Vgl. darüber meine Abhandlung über den Granit in der Zeitschrift der D. geol. Ges. von 1849, S. 357.

3) Vgl. die Abhandl. der k. k. geol. Reichsanstalt Th. 1, S. 19.

hältnifs. Die Gränzen zwischen dem braunen und weifsen Glimmer gehen, wo beide regelmäfsig ausgebildet sind, den äufsern Rändern der Spaltungsflächen des weifsen Glimmers parallel; ich habe diesen Parallelismus bei dem Glimmer des Granites vom Capellenberge bei Schönberg im Sächsischen Vogtlande in seiner Art sehr schön beobachtet [1]); er ist hier indessen selten wahrzunehmen, weil bei dem im Granit eingemengten Glimmer die Ränder desselben gewöhnlich unregelmäfsig begränzt sind, und wo er wahrzunehmen ist, bei der Kleinheit der Individuen, selten deutlich; das Berliner mineralogische Museum ist indessen vor einiger Zeit in Besitz einer gröfsern Glimmerplatte von Alstead in New-Hampshire gekommen, an welcher sowohl der braune als der weifse Glimmer in gröfsern Parthien enthalten, und beide wenigstens stellenweise regelmäfsig begränzt sind, so dafs man sich deutlich von dem angegebenen Verhältnifs überzeugen kann.

Der weifse Glimmer von Alstead ist optisch zweiaxig, der braune einaxig. Der Winkel der optischen Axen (φ) des erstern beträgt ungefähr 60° [2]). Die charakteristische Schlaglinie der Schlagfigur steht rechtwinklig auf der optischen Axenebene, der Glimmer ist also erster Art. Der weifse Glimmer vom Capellenberge ist von derselben Art wie der von Alstead, $\varphi = 71° 34'$. Die Verhältnisse sind also bei beiden Glimmern, wie sie in Fig. 1, Taf. II angegeben sind, in welcher mmb die horizontale Projection des rhombischen Prismas des weifsen Glimmers mit dem innern braunen, der Pfeil die Lage der optischen Axenebene und a die charakteristische Schlaglinie der Schlagfigur darstellt. Wie bei dem Glimmer von Alstead und dem Capellenberge, so werden wahrscheinlich alle weifsen und braunen Glim-

1) A. a. O. S 357.

2) Es ist schon oben angeführt, dafs alle Bestimmungen der Lage der optischen Axenebene und der Schlagfigur, sowie der Winkel der optischen Axen von Hrn. Reusch herrühren, daher diefs im Einzelnen nicht weiter erwähnt wird; ich habe aber hier noch zu bemerken, dafs wenn ich in dem Folgenden diese Angaben von Reusch anführe, diefs mit seiner ausdrücklichen Erlaubnifs geschieht.

mer, die in dem in Massen vorkommenden Granit und Granitit eingewachsen sind, zweiaxig erster Art und einaxig seyn.

Da der braune Glimmer optisch einaxig, der weifse zweiaxig ist, so ist nur das Sechseck, welches die Basis des erstern bildet, wirklich regulär, das des letztern ist symmetrisch. Nach Sénarmont ist auch der Winkel des rhombischen Prismas des zweiaxigen Glimmers nur annähernd 120°, und wenn dieser Glimmer wirklich rhombisch ist, so ist es auch gar nicht wahrscheinlich, dafs jener Winkel genau 120° beträgt. Der Parallelismus der Seiten der Basis des braunen und weifsen Glimmers ist daher nicht ganz scharf. Aus der regelmäfsigen Verwachsung des braunen und weifsen Glimmer folgt ein strenger Parallelismus aller Seiten auch nicht, es ist hierbei nur nöthig, dafs gewisse Flächen und Kanten einander parallel sind, also wahrscheinlich aufser den Spaltungsflächen eine Seitenfläche des hexagonalen Prismas des braunen Glimmers mit der Längsfläche des weifsen Glimmers. Etwas Aehnliches findet auch bei der regelmäfsigen Verwachsung des Feldspaths und Albits statt, wobei der letztere den ersteren bedeckt. Die Krystallisationssysteme, zu welchen die Krystalle beider gehören, sind verschieden, der Feldspath ist monoklinisch, der Albit triklinisch, die Winkel sind sich nur annähernd gleich, und in genau paralleler Stellung befinden sich nur die Längsflächen und die Hauptaxen beider [1]).

2. Zweiaxiger Glimmer erster Art und Lepidolith.

Eine solche Verwachsung habe ich bei dem Glimmer, der mit dem rothen Turmalin in dem Granit von Schaitansk bei Mursinsk im Ural vorkommt, beobachtet, und in meiner Beschreibung von Humboldt's Sibirischer Reise aufgeführt [2]). Der Lepidolith umgiebt in einem schmalen Saume

1) Es ist aber möglich, dafs der Parallelismus doch genau wäre, der zweiaxige Glimmer wäre aber dann nicht rhombisch, sondern hexagonal, und nur auf eine eigenthümliche Weise hemiëdrisch, was mir so unwahrscheinlich nicht scheint.

2) Th. 1, S. 464.

den in sechsseitiger Tafel regelmäfsig ausgebildeten zweiaxigen Glimmer; er ist pfirsichblüthroth, der Glimmer gelblichweifs und durchscheinend, die Ränder beider sind parallel. Der Glimmer ist erster Art, $\varphi = 71°$. Vor dem Löthrohr verhält er sich wie gewöhnlicher lithionfreier Kaliglimmer. Die optischen Verhältnisse des Lepidoliths waren bei seiner Kleinheit mit Sicherheit nicht auszumachen; vor dem Löthrohr schmilzt er aber unter starker Röthung der Flamme zu einem wasserhellen nach dem Erkalten schneeweifsen Glase, daher er wahrscheinlich zweiaxig und erster Art ist [1]). Die Verhältnisse also wie in Fig. 9.

3. Zweiaxiger Glimmer zweiter Art und einaxiger Glimmer.

Hierher rechne ich zuerst den Glimmer von South Burgefs in Canada, der einen so ausgezeichneten Asterismus zeigt, und den ich schon vor mehreren Jahren beschrieben habe [2]). Ich wies als Ursache des Asterismus eine grofse Menge mikroskopischer prismatischer Krystalle nach, die in dem Glimmer regelmässig eingewachsen sind, und deren Längsrichtung den drei Seiten eines gleichseitigen Dreiecks parallel geht. Was für einer Species diese Krystalle angehörten, mufste ich unbestimmt lassen, und nahm nur wegen der Aehnlichkeit der Form an, dafs die Krystalle Cyanit seyn möchten. Hr. Descloizeaux war gegen diese Annahme, und äufserte in einer brieflichen Mittheilung darüber die Meinung, dafs die Krystalle vielleicht einaxiger Glimmer seyen, was mir nach der nähern Untersuchung der Form der Krystalle und ihrer Verbreitung in dem zweiaxigen

1) Diefs ist nur ein Schlufs, den ich vorläufig aus der Untersuchung von Reusch über die Lage der Axenebene der Lithionglimmer, die ich ihm sandte, zog. Dieselben waren hiernach theils erster Art, theils zweiter Art, aber ich fand, dafs die ersteren sämmtlich vor dem Löthrohr unter Röthung der Flamme zu einem blasigen nach dem Erkalten schneeweifsen Glase, die andern dagegen zu einem grauen mehr oder weniger stark magnetischen Glase, wie namentlich der von Zinnwald, schmelzen. Hiernach wären also die eisenfreien Lithionglimmer zweiaxig und erster Art, die eisenhaltigen zweiaxig und zweiter Art.

2) Diese Annalen von 1862, Bd. 117, S. 632.

Glimmer nun nicht mehr zweifelhaft erscheint. Die Krystalle liegen mit ihren breiten Flächen vollständig in der Ebene der Spaltungsflächen des Glimmers, worin sie eingewachsen sind, und scheinen ebenso deutlich spaltbar zu seyn, wie dieser. Ihrer Form nach erscheinen sie zwar selten in ganz regelmäfsig sechsseitigen Tafeln, sie sind in der Regel langgezogen und haben dadurch ein ganz prismatisches Ansehen, was vielleicht eine Folge ihrer Einmengung in dem zweiaxigen Glimmer ist, auch bei dem in dem Carnallit eingewachsenen Eisenglimmer häufig vorkommt, und solche einfach in die Länge gezogenen Krystalle liegen parallel all den drei Seiten, zuweilen auch den Diagonalen des Sechsecks oft dicht nebeneinander, wie in Fig. 8, *a*. Nicht selten dehnen sich aber auch die Krystalle zugleich nach mehren Richtungen aus, die unter Winkeln von 120°, zuweilen auch unter Winkeln von 90° oder 150°, aufeinander stofsen. Dabei kommen die verschiedensten Formen zum Vorchein. Ich habe von diesen in Fig. 8, *a*, *b*, *c* einige bei 360maliger Vergröfserung gezeichnet, ohne im mindesten dadurch alle vorkommenden Verschiedenheiten bezeichnet zu haben, denn nie ist eine Form dieser verzogenen Krystalle wie die andere. Einige schwarze und rothe mikroskopische Krystalle von Eisenglanz kommen auch vereinzelt in dem Glimmer vor, und stets in paralleler Stellung mit ihm. Die drei dunkler gehaltenen Sechsecke Fig. 8, *c* stellen solche schwarze Eisenglanzkrystalle vor; sie sind hier in derselben Stellung zu dem einaxigen Glimmer gezeichnet, wie sie in der Natur beobachtet sind, nur dafs dazwischen und daneben noch viele andere Glimmerkrystalle vorkommen, die weggelassen sind. Zuweilen kommen einaxiger Glimmer und Eisenglanz miteinander verbunden vor.

Der zweiaxige Glimmer, worin die Krystalle liegen, gehört zu Dana's Phlogopit; der Winkel der optischen Axen ist sehr gering und beträgt nur 15° [1]). Die Schlagfiguren,

1) B. Sillimann giebt diesen Winkel zu ungefähr 10° an (Dana's Mineralogie S. 304), Descloizeaux zu 15° 17', wenn der *Mica blond du Canada* derselbe ist. (*Nouvelles recherches sur les prop. opt. d. cristaux. p.* 79.)

die man erhält, sind sehr deutlich, die charakteristische Schlaglinie ist parallel der optischen Axenebene, der Glimmer also zweiter Art. Man erhält ihn gewöhnlich in langen Streifen, deren längere Seiten durch die Flächen $\frac{1}{3}m = (a : \frac{1}{3}b : \infty c)$, die schmalen durch $m = (a : b : \infty c)$ gebildet werden. Die eingewachsenen Krystalle liegen theils parallel den langen Seiten dieser Streifen, theils machen sie damit Winkel von 60°; der sechsstrahlige Lichtstern, den man sieht, wenn man durch den Glimmer die Flamme einer Kerze betrachtet, steht senkrecht darauf; kleinere Strahlen liegen dazwischen, da einige Krystalle auch parallel den Flächen von $\frac{1}{3}m$ und der Querfläche liegen. Die Verhältnisse sind also, wie es in der Fig. 3 dargestellt ist, worin die eingewachsenen Krystalle durch feine Striche, die Lage des rectangulären Streifens in dem Glimmerkrystall durch die punktirten und gestrichelten Linien, und die Strahlen des Lichtsterns durch die blos punktirten Linien angegeben sind. Sind die eingewachsenen Krystalle in der That einaxiger Glimmer, so hat derselbe in diesem Fall gegen den zweiaxigen Glimmer zweiter Art eine andere Lage als gegen den Glimmer erster Art.

Mit dem Glimmer von South Burgefs hatte das mineralogische Museum andere über Fufs grofse sechsseitige Glimmertafeln von Grenville in Canada erhalten, die wie die vorigen zu dem Phlogopit gehören, und wie diese in der ersten grofsen Industrie-Ausstellung in London 1862 unter den Canadischen Mineralien aufgestellt waren. Sie haben eine sehr regelmäfsige sechsseitige Form, röthlichbraune Farbe, sind wie die vorigen zweiaxig zweiter Art, die Axenwinkel nur klein, die Schlagfiguren sehr schön und deutlich zu erhalten, die Verhältnisse also wie in Fig. 4. Dieser Glimmer enthält nicht das Haufwerk mikroskopischer Krystalle, die durch die ganze Masse vertheilt sind, wie der Glimmer von South Burgefs; die kleinen und eingewachsenen Krystalle sind hier sparsamer enthalten, oder nur an einzelnen Stellen namentlich an dem Rande zusammengehäuft, wo sie eine lange dunkle Linie bilden, ungefähr einen halben Zoll von

diesem entfernt, ihm parallel und vollkommen gerade, während der Rand des Glimmers selbst, wohl im Allgemeinen geradlinig, doch im Einzelnen uneben und zerrissen ist. Der äufsern dunkeln Linie gehen in geringer Entfernung von dieser nach innen zu noch andere dunkle Linien parallel, die aber nicht so aushaltend sind. Die Krystalle, aus welchen diese Linien bestehen, sind einaxiger Glimmer, aber viel gröfser als die mikroskopischen Krystalle von South Burgefs, und schon mit der Lupe ganz deutlich zu erkennen, wenn auch besser unter dem Mikroskop, und eignen sich daher noch besser, ihre Form und Stellung in dem Glimmer, in welchem sie vorkommen, zu bestimmen. Sie sind von lauchgrüner, mehr oder weniger dunkler Farbe je nach ihrer Dicke, oft unendlich dünn, und dann ganz hellgrün, in andern Fällen dicker und dunkler; sie liegen enge nebeneinander, doch in sehr verschiedenen Höhen, und sind in diesen ungleichmäfsig verbreitet, so dafs sie sich stellenweise decken, und auch dadurch an diesen Stellen dunkler erscheinen. Die Krystalle haben die Form des ersten oder des zweiten sechsseitigen Prismas, oder sind Combinationen beider untereinander; aber sie zeigen grofse Unregelmäfsigkeiten nicht allein in Rücksicht ihrer Ausdehnung, die oft nach den verschiedensten Richtungen in der Ebene der Spaltungsflächen des Glimmers geht, sondern auch in der Art, wie in den Combinationen die Flächen der beiden sechsseitigen Prismen, die in diesen immer nur einzeln vorkommen, auftreten. Ich habe nie einen Krystall gesehen, an welchem sämmtliche Flächen beider Prismen vollzählig aufgetreten wären. Ein Krystall sieht daher selten so aus, wie der andere, auf den ersten Anblick glaubt man, es mit vielen verschiedenartigen Krystallen zu thun zu haben. Die eingewachsenen Krystalle des einaxigen Glimmers verhalten sich demnach hier ganz ebenso wie die aufgewachsenen Krystalle vom Vesuv, wo, wie man aus den Darstellungen von Hessenberg ersieht [1]), die Flächen der einfachen Formen in den Combinationen auch sehr unregelmäfsig auftreten.

1) Abhandl. der Senkenbergschen Ges. 1866, Bd. 6, S. 15.

Ich habe, um dieſs deutlich zu machen, in Fig. 15 und 16 eine Reihe von Krystallen gezeichnet, von denen die erstern in dem Theile der dunklen Linie beobachtet sind, die einer Seitenfläche *m* des zweiaxigen Glimmers, die letztern in einem Theile, der der Längsfläche *b* parallel geht [1]), ohne damit aber im Mindesten die Zahl der vorkommenden Varietäten erschöpft zu haben; und habe sie in der im Vergleich zu den Krystallen von South Burgeſs viel geringern, 140maligen Vergröſserung gezeichnet, da diese zur Erkennung ihrer Form hier vollkommen genügte. Die Krystalle sind ferner sämmtlich in der Lage gezeichnet, die sie in dem Glimmer haben, was bei den Krystallen von South Burgeſs, die ich vor jenen untersucht habe, nicht geschehen ist, da ich erst bei diesen auf die Nothwendigkeit der Orientirung recht aufmerksam geworden war. Die Gruppirung ist übrigens meistentheils nur zufällig, da ich immer nur die gröſseren zur Zeichnung ausgewählt habe, so daſs man also aus ihr nicht auf die Häufigkeit im Vorkommen einer Varietät schlieſsen kann.

Sechsseitige Tafeln in der Stellung des ersten sechsseitigen Prismas (Fig. 15, 1) oder des zweiten (Fig. 15, 2) erscheinen hier oft dicht nebeneinander. Ich habe nun angenommen, daſs diese nicht ein und dasselbe Prisma in zwei verschiedenen Stellungen sind, sondern daſs das eine eine abgeleitete Form des andern ist, das eine das erste, das andere das zweite sechsseitige Prisma; denn eingewachsene Krystalle, die alle einer Fläche parallel sind, in zwei Stellungen durcheinander gemengt, hat man bis jetzt noch nicht beobachtet. Ich habe dabei als erstes Prisma das angenommen, welches eine parallele Stellung mit der dunklen sechseckigen Linie bei dem groſsen zweiaxigen Glimmer (Fig. 4) hat, und dessen Seitenflächen den Seitenflächen *m* und der Längsfläche *b* dieses parallel gehen [2]).

1) Die Krystalle sind bei Fig. 15 so gezeichnet, wie sie unter dem Mikroskop erscheinen, also verkehrt, bei Fig. 16 sind sie in die richtige Lage gestellt. Die bei den Flächen gesetzten Buchstaben bezeichnen die Seitenflächen des zweiaxigen Glimmers, mit denen sie parallel gehen.

2) Dieſs ist nun auch bei den eingewachsenen Krystallen von South Burgeſs anzunehmen. (s. oben S. 183.)

Am häufigsten sind nun die Krystalle nach den drei Richtungen ausgedehnt, die den Seitenflächen des ersten, sechsseitigen Prismas entsprechen, wie die Krystalle (Fig. 15, 3, 4, 5), und von diesen findet sich überhaupt hier und an den übrigen Stellen am häufigsten diejenige verlängert, die der äufsern Begränzung des Glimmers parallel ist, also an der in Fig. 15 gezeichneten Stelle der Richtung von *m*; in Fig. 16 der Richtung von *b*. In diesen Richtungen sind die Krystalle oft so lang, dafs sie, wenn auch mit gröfseren oder kleineren Lücken, sich über die ganze Fläche des Glimmers hinziehen, wie in Fig. 15, 6, 7, 8 und Fig. 16, 1. Aehnliche lange Linien nach allen diesen drei Richtungen finden sich auch im Innern des Glimmers, wenngleich ganz fein und mit der Lupe kaum zu erkennen. Andere Krystalle sind nach den Diagonalen des Sechseckes des ersten Prismas verlängert, also nach den Flächen des zweiten Prismas, die den Flächen $\frac{1}{3}m$ und *a* des zweiaxigen Glimmers entsprechen, und hier vorzugsweise nach den Richtungen, die senkrecht auf der äufsern Begränzung des Glimmers stehen, also in Fig. 15 auf *m* wie Fig. 15, 9. Auch nach diesen Richtungen ziehen sich einzelne dünne Linien im Innern des zweiaxigen Glimmers hin. Die nach diesen Richtungen verlängerten Krystalle sind häufig an einem Ende mit den Flächen des ersten und am andern Ende des zweiten Prismas begränzt (Fig. 15, 10), oder einzelne Flächen des ersten Prismas treten nun ganz unregelmäfsig hinzu (Fig. 15, 11). Ein und derselbe Krystall erscheint auch nach verschiedenen Richtungen verlängert, die rechtwinklig aufeinander stehen (Fig. 15, 12); was auch oft bei den zu längeren Linien verlängerten Krystallen der Fall ist (Fig. 15, 13). Die grünen Krystalle schliefsen Theile des zweiaxigen Glimmers ein, der in dünnen Blättchen immer ganz wasserhell erscheint; der eingeschlossene weifse Glimmer ist regelmäfsig durch Flächen, oder wie man bei der Dünnheit der grünen Krystalle zweckmäfsiger sagen kann, durch Linien begränzt, die den äufsern Rändern des grünen Krystalls parallel gehen (Fig. 15, *a*, 14), oder er ist ganz unregelmäfsig begränzt

(Fig. 15, 15); oft dringt der weifse Glimmer von aufsen hinein, sich regelmäfsig begränzend (Fig. 16) oder unregelmäfsig (Fig. 17), und nimmt zuweilen so vielen Raum ein, dafs der grüne Glimmer nur wie ein dünner Umrifs erscheint (Fig. 18 u. 19). Im Innern des zweiaxigen Glimmers finden sich auch ganz unregelmäfsig begränzte Parthien grünen Glimmers, oft wunderbar gekrümmt und gewunden, und solche gewundene grüne Parthien kommen an einzelnen Stellen sehr zusammengehäuft vor. Auch einzelne regelmäfsig begränzte Krystalle von Eisenglimmer, gewöhnlich schwarz, seltener roth, kommen in diesem Glimmer, wie in dem von South Burgefs vor. Aber alle diese Einmengungen finden sich doch nur im Ganzen sparsam, nur an einzelnen Stellen mehr zusammengehäuft, daher auch dieser Glimmer keinen Asterismus zeigt wie der von South Burgefs, oder nur unvollkommen an den Rändern.

Dem Glimmer von South Burgefs sehr ähnlich findet sich ein anderer Glimmer in West Chester in Pensylvanien, von dem einzelne fufslange Streifen das mineralogische Museum von Hrn. Wright in London erhalten hatte. Er ist wie der Glimmer von South Burgefs mit kleinen mikroskopischen prismatischen Krystallen erfüllt, und zeigt deshalb einen schönen Asterismus, nur sind die Krystalle noch feiner, und der sechsstrahlige Lichtstern beim Durchsehen nach der Lichtflamme nicht so hell und stark. Merkwürdiger Weise ist dieser Glimmer zweiaxig und erster Art. Die schmalen Streifen sind an der einen kurzen Seite mit der Querfläche begränzt, die andere ist verbrochen. Die Lage der eingewachsenen Krystalle, der Schlagfigur, des sechsstrahligen Lichtsterns zu der äufsern Begränzung des Glimmers ist wie bei dem von South Burgefs, aber die Lage der Axenebene davon abweichend, der Querfläche parallel. Die Verhältnisse also so, wie sie in Fig. 5 dargestellt sind.

Vergleicht man bei den drei letztgenannten Glimmern, dem von South Burgefs, Grenville und West Chester die Lage der eingewachsenen Krystalle zu der optischen Axen-

ebene, so ergiebt sich, dafs sie sich in dieser Rücksicht alle drei verschieden verhalten. Man ersieht diefs durch Vergleichung der Fig. 3, 4, 5, sowie der folgenden kleinen Tabelle, in welcher die Reihe bei *a* die Lage der Axenebenen dieser Glimmer zur Schlagfigur, also die Abtheilung angegeben ist, zu welcher der Glimmer gehört, und in der Reihe bei *b* die Stellung der eingewachsenen Krystalle zum zweiaxigen Glimmer, in welchem sie enthalten sind, ob ihre Lage der des zweiaxigen Glimmers parallel, oder davon abweichend diagonal ist.

Glimmer von	South Burgefs:	Grenville:	West Chester:
a.	zweiter Art	zweiter Art	erster Art
b.	diagonal,	parallel,	diagonal.

Man könnte nun wohl annehmen, dafs die eingewachsenen Krystalle von South Burgefs und West Chester in paralleler Stellung mit den einschliefsenden Glimmern ständen und der anscheinende Unterschied nur darin bestände, dafs die Krystalle vorzugsweise nach Richtungen ausgedehnt wären, die den Flächen $\frac{1}{3}m$ und der Querfläche des zweiaxigen Glimmers entsprechen, aber diese Richtungen der Krystalle sind in diesen Glimmern die bei weitem vorherrschenden, wie man schon aus der Lage des Lichtsternes sieht, und von solchen vorherrschenden Richtungen mufs man doch bei der Beurtheilung der Formen ausgehen. Auch bestände nun noch immer ein Unterschied in Rücksicht der Lage der Axenebene. Der Glimmer von Grenville verhält sich in Rücksicht der Lage des eingewachsenen einaxigen Glimmers wie der von Alstead und dem Capellenberge, doch sind diese wieder erster Art, der Glimmer von Grenville zweiter Art. Vielleicht steht die Lage der eingewachsenen Krystalle bei den Glimmern von South Burgefs und West Chester, von denen beiden man in den Sammlungen nur Streifen sieht, deren lange Seiten parallel den Seitenflächen $\frac{1}{3}m$ gehen, mit der starken Ausbildung der Spaltungsflächen nach $\frac{1}{3}m$ in Verbindung. Aber wenn beide darin sich gleich verhalten, so ist bei beiden doch die Lage der Axenebenen verschie-

den. Wovon diese abhängt, mufs weitern Untersuchungen überlassen bleiben.

4. Einaxiger Glimmer und Pennin.

Eine solche regelmäfsige Verwachsung findet sich in Magnet Cove im Staate Arkansas der Ver. Staaten; das mineralogische Museum besitzt davon eine sechsseitige Tafel von der Gröfse und Gestalt wie Fig. 10. Der Pennin ist dunkel lauchgrün, der Glimmer hell gelblichgrün, und dieser umgiebt den Pennin, doch wiederholt sich die Verwachsung noch einmal. Der Pennin ist ungeachtet der dunklen Farbe noch durchsichtig, und zeigt im polarisirten Lichte das schwarze Kreuz sehr schön und deutlich, ebenso wie der Glimmer [1]). Vor dem Löthrohr im Kolben erhitzt giebt der Glimmer kein Wasser, der Pennin sehr viel, letzterer verhält sich auch sonst wie Pennin. Beide Mineralien scheinen der Verwitterung sehr unterworfen zu seyn, das mineralogische Museum besitzt mehrere solcher verwitterten Exemplare, die zum Theil viel gröfser als das in Fig. 10 dargestellte sind. Durch die Verwitterung wird der Pennin braun und undurchsichtig, der Glimmer ebenso nur heller braun.

5. Zweiaxiger Glimmer erster Art und Eisenglanz.

Diese Verwachsung ist sehr ausgezeichnet an mehreren Orten in Pensylvanien vorgekommen, wie zu Pensbury, New Providence etc. Ich erhielt schon vor mehreren Jahren gröfsere unregelmäfsig begränzte Platten von Glimmer mit solchen Einmengungen zum Geschenk vom Prof. Chandler in New York [2]), kleinere dicke regelmäfsig begränzte

1) Das mineralogische Museum erhielt den Pennin unter dem Namen Clinochlor. Wegen seines optischen Verhaltens, das sich von dem des Clinochlors z. B. von Texas in Pensylvanien ganz verschieden zeigte, habe ich nicht anstehen, ihn als Pennin aufzuführen. Dann führt diese Verwachsung weder bei dem Pennin (seinem Penninit), noch bei dem Clinochlor (Ripidolith) auf. Ich erhielt diese interessante Verwachsung durch Hrn. Prof. Shepard.

2) Ganz ähnliche schöne Platten befinden sich auch in der Sammlung der hiesigen Berg-Akademie, die mir durch Hrn. Dr. Eck zur Untersuchung freundlichst mitgetheilt wurden.

Krystalle erwarb das mineral. Museum von Dr. Krantz. Die letztern haben die Form von einem etwa einen halben Zoll dicken symmetrisch sechsseitigen Prisma, der Combination des rhombischen Prismas von ungefähr 120° mit der Längsfläche, bei welchem die Prismenflächen vorherrschen, und die längere Diagonale der Basis etwa 1½ Zoll lang ist. Die optische Axenebene geht der längern Diagonale der Basis parallel, die optischen Axen machen nach Reusch einen Winkel von 59° 36' [1]). Auf den Spaltungsflächen aller dieser Abänderungen sieht man kleine sternförmige Bildungen von Eisenglanz, die, wie man mit der Lupe oder besser unter dem Mikroskop bei mäfsiger Vergröfserung sehen kann, aus lauter kleinen sechsseitigen oft in die Länge gezogenen Tafeln bestehen, die untereinander und zugleich auch den Seitenflächen des zweiaxigen Glimmers, worin sie liegen, parallel sind, so dafs die Lage des Eisenglanzes gegen den Glimmer vollkommen dieselbe ist, wie die des einaxigen Glimmers gegen den zweiaxigen, und dieselbe, die auch bei den kleinen Tafeln von Eisenglanz stattfindet, die sich einzeln zerstreut in dem Glimmer von South Burgefs und von Greenville finden [2]). Aber die Tafeln sind nicht blofs nach geraden sich unter Winkeln von 60° schneidenden Reihen zusammengruppirt, aus jeder Reihe entwickeln sich mehr oder weniger regelmäfsig andere, die auf diese auch unter Winkeln von 60° stofsen, gerade wie bei den sogenannten regelmäfsig-baumförmigen Gestalten des Kupfers und des regulären Systems überhaupt [3]). Fig. 7 zeigt einen solchen Stern, wobei aber nur die Hauptstrahlen ohne die Ausbiegungen an den Seiten angegeben sind [4]), Fig. 6 einen einzelnen Strahl von einer andern Gruppe, beide nach der Natur und bei 140maliger Vergröfserung gezeichnet.

1) Ebenso, nämlich zu 59°, giebt ihn B. Silliman an. (Dana, Mineralogie S. 312.)
2) Vgl. oben S. 183 und S. 187.
3) Vgl. G. Rose, Reise nach dem Ural etc. Th. 1, S. 401.
4) Der Strahl *x* Fig. 7 müfste eigentlich das Ansehen von 7*a* haben, in welcher er etwas gröfser und genau nach der Natur gezeichnet ist, und ähnlich sind auch alle andern beschaffen.

Solche sternförmige Gruppirungen von verschiedener, immer aber nur sehr geringer Gröfse, und stets in derselben Lage zu dem Glimmer, worin sie liegen, finden sich nun in mehr oder weniger grofser Menge in demselben; sie liegen theils zerstreut, theils in Linien aneinander gereiht, die den einzelnen Strahlen und also auch den Seiten des Glimmers parallel sind. Die Reihen von Sternen, die einer Richtung parallel gehen, schneiden sich mit andern, die den beiden andern Richtungen parallel gehen, und an den verschiedenen Stücken oder auf den verschiedenen Spaltungsflächen eines und desselben Stückes sind bald die Reihen der einen Richtung, bald die der andern vorherrschend. Zuweilen beobachtet man noch eine vierte Richtung, die die der optischen Axenebene ist, aber sich auch schon bei den Strahlen der einzelnen Sterne findet. Der Strahl *y* bei dem gezeichneten Stern Fig. 7 hat eine solche Lage. Die Lage der Sterne und ihrer Reihen ist also so wie es in Fig. 2 dargestellt ist.

Die Farbe des Eisenglanzes in dem Glimmer ist braun bis schwarz. Spaltet man von den dickern Glimmerblättern dünnere Scheiben ab, so erscheint der Eisenglanz braun und durchsichtig, zuweilen auch gelb und roth, die Farben scheinen dèmnach ganz von seiner Dicke abzuhängen [1]). In dickeren Blättern wird er dunkler bis schwarz, er erscheint aber in der Regel nur da so, wo die sternförmigen Gruppirungen, die in den verschiedenen übereinander liegenden Blättern des Glimmers nie gleichmäfsig ausgebildet sind, sondern stets mehr oder weniger verschiedene Figuren bilden, einander decken. Wenn man den Glimmer so spaltet, dafs

1) Die Farben sind ganz übereinstimmend mit denen, die der Eisenglanz auch in andern Fällen zeigt, wo er in dünnen Blättchen (als Eisenglimmer) in anderen Substanzen eingeschlossen ist, wie z. B. in dem Carnallite von Stasfurt, aus dem er durch Auflösung desselben in Wasser erhalten wird. Man kann diefs sehr schön sehen an den Präparaten fürs Mikroskop von den Substanzen, die in dem Carnallite von Stasfurt eingeschlossen sind, wie sie von der Pfeffer'schen Buchhandlung in Halle versandt werden.

der Eisenglanz frei liegt, so schillert er, schräg darauf gesehen, mit bunten Farben und starkem metallischen Glanze.

Zuweilen sieht man auch kleine sechsseitige Tafeln einzeln in dem Glimmer liegen; diese sind dann gewöhnlich ganz schwarz, zuweilen aber auch ganz prächtig roth, oder theils schwarz, theils roth. Ein solcher Krystall aus einer der gröfsern Glimmertafeln ist Fig. 11 nach der Natur und bei 360maliger Vergröfserung gezeichnet. Der rothe durch hellere Schraffirung bezeichnete Theil ist ganz regelmäfsig begränzt, und von dem schwarzen gröfstentheils umschlossen. Bei dem Contrast der Farben gewährt der Krystall, unter dem Mikroskop betrachtet, einen schönen Anblick.

Durch die beschriebene Gruppirung des Eisenglanzes entstehen in demselben eine Menge Lücken, die mit dem weifsen Glimmer ausgefüllt sind, eine bald mehr oder weniger regelmäfsige Form haben und bei einer obern Schicht oft kleiner oder gröfser sind, als bei einer unter ihr liegenden (Fig. 13). Bei den einzelnen Blättern der oben erwähnten dicken Glimmerkrystalle bemerkt man aber aufserdem noch mit der Lupe oder besser noch unter dem Mikroskop ganz lichte röthlichweifs gefärbte durchsichtige nadelförmige Krystalle, die meist einzeln, aber stets nach drei Richtungen liegen, die den Seiten der sechsseitigen Tafeln des braunen Eisenglanzes parallel sind, wie es in Fig. 13 getreu nach der Natur dargestellt ist. Sie haben die Form von ganz schmalen linienartig verlängerten Sechsecken, doch ist von den zwei Flächen am Ende gewöhnlich nur eine zu sehen. Zuweilen stofsen auch zwei Krystalle unter Winkeln von 60° zusammen. Sie finden sich am häufigsten in dem Eisenglanz, wo er recht dunkel gefärbt ist, und sind auch darin am besten zu erkennen. Sie erscheinen bei dem grofsen Contrast in der Farbe mit ihrer Umgebung wie scharfe Einschnitte in dem Eisenglanz, aber man kann sich deutlich davon überzeugen, dafs es keine mit weifsem Glimmer ausgefüllte Lücken von der angegebenen Form in dem Eisenglanz sind, da sie oft mit ihren Enden in solche Lücken hineinreichen und dann sich bestimmt von dem weifsen, die

Lücken ausfüllenden Glimmer unterscheiden, auch öfter noch an den Seiten Theilchen von weifsem Glimmer enthalten. In Fig. 12 sind einige von solchen Fällen bei stärkerer Vergröfserung als in Fig. 13 dargestellt. Ich halte diese Krystalle für einaxigen Glimmer, ähnlich wie die in dem Glimmer von South Burgefs und West Chester eingewachsenen Krystalle. Sie sind noch schwerer in Chlorwasserstoffsäure auflöslich als der umgebende Eisenglanz, und sind noch zum Theil erkennbar, wenn dieser schon aufgelöst ist, verschwinden aber bei längerer Digestion ebenfalls.

Dana beschreibt in seiner Mineralogie auch die regelmäfsigen Verwachsungen des Eisenglanzes mit dem weifsen Glimmer von Pensylvanien [1]), hält aber den erstern für Magneteisenerz und die Gruppirungen für dendritische Bildungen. Beide Annahmen halte ich nicht für richtig. Das Magneteisenerz ist von solchen Farben, wie sie hier beschrieben sind, nicht bekannt; es erscheint stets von einer merkwürdigen Undurchsichtigkeit, wenn es sich auch in den feinsten Theilen eingesprengt findet, wie im Basalt und Melaphyr, denen es seine schwarze Farbe ertheilt. Von einer gleichen schwarzen Farbe und Undurchsichtigkeit erscheint es auch in den feinen mikroskopischen Krystallen, die man durch Schmelzen von Eisenoxyd oder Eisenoxydoxydul mit Borax vor dem Löthrohr erhält [2]), dagegen das auf diese Weise dargestellte krystallisirte Eisenoxyd in dünnen Blättchen eine schön rothe Farbe und das Titaneisen eine braune Farbe hat. Sollte es durchsichtiger dargestellt werden können, so würde es auch wahrscheinlich eine grüne Farbe zeigen, wie das grüne Bouteillenglas, das seine Farbe nicht dem Eisenoxydul, sondern nach einer mündlichen Mittheilung von Rammelsberg dem Eisenoxydoxydul verdankt. — Das Magneteisenerz ist ferner von regulärer Krystallform, und Formen dieses Systems kommen in tafelförmiger Ausbreitung nur vor, wenn sie in Zwillingsformen erscheinen,

1) Vergl. 5. Aufl. S. 149.

2) Vergl. die Monatsberichte der Berl. Akademie d. Wiss. von 1867, S. 455.

wie beim gediegenen Kupfer, wofür man wieder die durchsichtigen Krystalle in dem Glimmer von Pensylvanien nicht nehmen kann. Vielleicht hat nur der Umstand, dafs die Krystallgruppen in dem Glimmer magnetisch sind, zu der Meinung Veranlassung gegeben, dafs sie Magneteisenerz sind; aber der Eisenglanz ist ebenfalls mehr oder weniger stark magnetisch.

Auch für Dendriten kann ich die Einmengungen nicht halten; dagegen spricht ganz die so bestimmte regelmäfsige Lage des Eisenglanzes sowohl gegen den Glimmer, als auch untereinander, auch wo die Gruppen ganz von einander getrennt sind, und ferner der Umstand, dafs, wenn man den Glimmer so spaltet, dafs der Eisenglanz an der Oberfläche zu liegen kommt, und ihn dann in heifse Chlorwasserstoffsäure legt, das Eisenerz sich auflöst, und in dem Glimmer, der davon nicht angegriffen wird, nun scharfkantige Eindrücke hinterläfst, die die Form des verschwundenen Eisenoxyds mit aller früheren Genauigkeit bezeichnen; was besonders unter dem Mikroskop sehr bestimmt zu sehen ist. Von Salpetersäure wird der Eisenglanz, wie auch das Magneteisenerz nicht angegriffen. Bei der Feinheit des Eisenglanzes in dem Glimmer erleidet er aber eine eigenthümliche Veränderung; er erscheint durch die Berührung mit diesem nach einiger Zeit wie gestreift, und wie mit weifsen Linien durchzogen, die den abwechselnden Seiten des äufseren Sechsecks, also den Seiten eines gleichseitigen Dreiecks parallel gehen. Farbe und Durchsichtigkeit haben sich dabei verändert, die Substanz, wenn sie früher braun und durchsichtig war, erscheint nun schwarz und undurchsichtig. Ich habe in Fig. 14 den so veränderten Eisenglanz dargestellt.

Wenn sonach alle Wahrscheinlichkeit dafür spricht, dafs die Krystalle Eisenglanz und nicht Magneteisenerz sind, so ist doch zu erwähnen, dafs von Hrn. Prof. Finkener, der auf meine Bitte sich mit der chemischen Untersuchung dieses Eisenerzes beschäftigt hat, in demselben Eisenoxydul nachgewiesen ist. Eine geringe Menge des Glimmers mit

dem Eisenerze wurde mit Chlorwasserstoffsäure in einem oben zugeschmelzten Capillarröhrchen in einem Luftbade bis 120° erhitzt, wodurch es sich auflöste; die Auflösung wurde dann in eine feinere Röhre aufgesogen, auf ein Uhrglas ausgeblasen und mit Kalium-Eisen-Cyanid versetzt, wodurch sie blau gefärbt und also Eisenoxydul in ihr nachgewiesen wurde. Es entsteht nun die Frage, woher dasselbe kommt. Man könnte annehmen, der Glimmer enthielte aufser dem Eisenglanz auch Titaneisenerz, das dieselbe Form hat, wie der Eisenglanz, und welches Eisenoxydul enthält, entweder als solches, oder in der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure. Als aber eine wie oben erhaltene Auflösung mit Zinn versetzt und die Röhre zugeschmelzt wurde, entstand keine blaue Färbung. Rührt die erwähnte Reaction auf Eisenoxydul nun von der geringen Menge Eisenoxydul her, die sich gewöhnlich in dem natürlichen Eisenoxyd findet? Rammelsberg giebt in dem Eisenglanz von Elba 0,8 Proc., in dem vom Vesuv 3,11 Proc. und 0,74 Magnesia an [1]). Die Menge des Eisenoxyduls konnte bei der geringen Menge, mit welcher die Versuche gemacht wurden, natürlich nicht bestimmt werden. Ich mufs die Anwesenheit des Eisenoxyduls, wenn es sich bei wiederholten Versuchen bestätigt, unerklärt lassen, kann aber bei den oben angegebenen und für mich überwiegenden Gründen, darin keine Veranlassung finden, von meiner angegebenen Meinung abzugehen, und das in dem Glimmer eingewachsene Eisenerz für Magneteisenerz halten.

Die regelmäfsige Verwachsung des Eisenglanzes mit dem Glimmer ist nicht auf Pensylvanien beschränkt, sie findet sich, wenn man erst darauf aufmerksam geworden ist, an vielen Orten. Namentlich fand ich sie sehr schön und ausgezeichnet und ganz von derselben Art, wie bei dem Glimmer aus Pensylvanien bei einem Glimmer von Kassigiengoit am Ameragliks Fiord in Grönland, den das mineralogische Museum schon vor längerer Zeit durch Giesеke erhalten hat [2]). Der den Eisenglanz umgebende Glimmer ist auch

1) Mineralchemie S. 128.

2) Die Fig. 6 ist nach einem solchen Exemplar aus Grönland gezeichnet.

von derselben Art: er zeigt bei dem Stück in dem Museum zum Theil noch regelmäfsige Begränzung: man kann sich dadurch überzeugen, dafs die optische Axenebene parallel der längern Diagonale geht. Dasselbe beweisen auch die Schlagfiguren. Dafs einzelne kleine Krystalle von Eisenglanz in regelmäfsiger Verwachsung auch in dem zweiaxigen Glimmer von Canada vorkommen, ist oben angegeben.

Nachtrag über den Lithionglimmer.

Ich gebe hier noch die einzelnen Bestimmungen über den Lithionglimmer, die den oben S. 182 angegebenen Zusammenhang zwischen ihren optischen Eigenschaften und ihrem Verhalten vor dem Löthrohr darthun.

A. Lithionglimmer: zweiaxig erster Art, vor dem Löthrohr ein blasiges, wasserhelles, beim Erkalten schneeweifs werdendes Glas gebend.

1. Von *Alabaschka bei Mursinsk* im Ural, in Drusen des Granits. Die Krystalle sind in zollgrofsen dicken sechsseitigen Tafeln mit den Rändern aufgewachsen, röthlichweifs, perlmutterglänzend, durchscheinend. Mit ihm kommt vor: Feldspath, ockergelb, an den Kanten durchscheinend in einigen Zoll grofsen Krystallen, Albit weifs, stark durchscheinend, glänzend, in kleinen tafelartigen und kugelig zusammengehäuften Krystallen, Bergkrystall in grofsen nelkenbraunen Krystallen, weifser Topas, schwarzer Turmalin und zuweilen der so seltene Pyrrhit [1]). — Der Winkel der optischen Axen φ stellenweise sehr veränderlich, der gröfste Werth 67°.

2. Von *Schaitansk bei Mursinsk.* Der Lithionglimmer findet sich in einer grofsen Stufe des Berliner mineralogischen Museums in vier bis sechs Linien grofsen sechsflächigen Tafeln die, vielfach durcheinander gewachsen und locker zusammengehäuft, so dafs man die regelmäfsige Begränzung

1) Vergl. meine Reise nach dem Ural, Th. 2, S. 383 u. 505 und v. Kokscharow Materialien zur Mineralogie Rufslands, Th. 2, S. 138. Nach Kokscharow erreichen die Krystalle von Lithionglimmer hier zuweilen einen Durchmesser von 7 Centimetern.

bei ihnen oft noch deutlich erkennen kann, ein körniges Aggregat bilden, das auf derbem weifsen strahligen Albit und einem grofsen dicken Krystall von Lithionglimmer, der bis 4 Zoll im Durchmesser hat, und mit dem Rande dem Albite aufgewachsen ist, aufliegt. Andere kleinere Stücke des Museums enthalten nur diefs Aggregat; pfirsichblüthroth, durchsichtig, vor dem Löthrohr noch durch fast völlige Abwesenheit einer Manganreaction ausgezeichnet. $\varphi = 51$.

3. Von *Schaitansk bei Mursinsk*. Hierher gehört auch der oben S. 181 erwähnte zweiaxige gelbe Glimmer erster Art (Muscovit), der den Saum von Lithionglimmer hat.

4. Die kleinkörnigen Aggregate von *Paris* in Maine, *Chursdorf* bei Penig in Sachsen, *Rozena* in Mähren, die alle vor dem Löthrohre weifse Gläser geben, gehören wohl ebenfalls hierher.

Ebenso der Lithionglimmer, der in kleinen aufgewachsenen Krystallen von röthlich weifser Farbe mit Feldspath und Turmalin in den Drusen des Granits von *Elba* vorkommt.

B. Lithionglimmer, zweiaxig, zweiter Art, vor dem Löthrohr ein graulichschwarzes bis graulichweifses, im ersten Fall magnetisches Glas gebend.

1. Von *Zinnwald* im Böhmischen Erzgebirge, die bekannte Abänderung; graulichgrün in sechsseitigen Tafeln, auf den Spaltungsflächen gestreift, die Streifung rechtwinklig auf den Rändern. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem graulichschwarzen stark magnetischen Glase. $\varphi = 48° 30'$; nach Sénarmont 46 bis 47° [1]).

2. Von *Alabaschka bei Mursinsk*. Lithionglimmer aus der derben Masse des Granits, worauf die Krystalle der Seite 196 erwähnten Druse aufgewachsen sind. Sehr geradblättrig, graulichgelb, und häufig mit dünnen, nadelförmigen Krystallen von schwarzem Turmalin durchwachsen. Schmilzt vor dem Löthrohr zu einem schwärzlichgrauen magnetischen Glase. $\varphi = 67$. Der Winkel des aufgewachsenen Lithionglimmers erster Art (S. 197) davon nur wenig verschieden.

1) Ann. d. chim. et de phys. 1851, *t.* 34, *p.* 171, *No.* 42.

3. Von *Schaitansk bei Mursinsk.* Der grofse aufgewachsene S. 198 erwähnte Krystall von Lithionglimmer, von derselben Farbe, wie die bedeckenden kleinern Krystalle. Er ist auf den Spaltungsflächen stark gestreift, die Streifung steht rechtwinklig auf den Rändern der sechsseitigen Tafel. Vor dem Löthrohr ein graulichweifses, schwach magnetisches Glas, mit kohlensaurem Natron auf Platinblech sehr starke Reaction auf Mangan gebend. $\varphi = 71$. Merkwürdiger Weise giebt er aber nur in der Mitte das graulichweifse Glas, an den Rändern dagegen ein vollkommen schneeweifses.

4. Von *Juschakowa bei Mursinsk.* Grofse tafelartige unregelmäfsig begränzte Krystalle in einem grobkörnigen Gemenge von graulichschwarzem kleinkörnigen Quarz, schneeweifsen strahligem Albite und gelben Beryll eingewachsen [1]). Vor dem Löthrohr ein graulichweifses unmagnetisches Glas, mit kohlensaurem Natron auf Platinblech eine starke grüne Färbung und mit Borax in der Flamme ein amethystfarbiges Glas gebend. $\varphi = 55° 8'$.

5. Von *unbekanntem Fundort,* derb in Granit vorkommend mit Feldspath, Quarz und Gadolinit, ziemlich grofsblättrig, pfirsichblüthroth, perlmutterglänzend. Vor dem Löthrohr ein grauliches schwach magnetisches Glas gebend. $\varphi = 71$ bis $75°$.

6. Von *unbekanntem Fundort*, derb in Granit vorkommend, ziemlich grofsblättrig, Farbe und Glanz wie der vorige. Vor dem Löthrohr ein grauliches unmagnetisches, und mit Borax in der äufsern Flamme ein amethystfarbenes Glas gebend. $\varphi = 71° 15'$. Enthält wie der vorige rein einaxige Stellen.

Alle die Lithionglimmer, die ein graulichweifses, nur schwach oder gar nicht magnetisches Glas geben, sind durch grofsen Gehalt an Mangan ausgezeichnet, der den geringern Gehalt an Eisen zu ersetzen scheint. Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit in dem Verhalten des Lithionglimmers von Alabaschka, je nachdem er in den Drusen des Granits oder in dem derben Granit vorkommt, und noch mehr des

1) Vergl. meine Reise nach dem Ural, Th. 2, S. 505 u. Th. 1, S. 457.

Lithionglimmers von Schaitansk, der an den Rändern sich anders verhält wie in der Mitte, und an jenen wie der bedeckende kleinblättrige eisenfreie Lithionglimmer.

Erklärung der Tafel II.

Fig. 1. Zweiaxiger Glimmer mit einaxigem von Alstead in New Hamshire. S. 180.
» 2. do. mit Eisenglanz aus Pensylvanien. S. 192.
» 3. do. mit einaxigem Glimmer von South Burgefs in Canada. S. 184.
» 4. do. do. von Grenville in Canada. S. 184.
» 5. do. do. aus Pensylvanien. S. 188.
» 6. Eisenglanz aus dem zweiaxigen Glimmer aus Grönland. S. 191.
» 7. do. do. aus Pensylvanien. S. 191.
» 8. Krystalle von einaxigem Glimmer aus dem zweiaxigen Glimmer von South Burgefs. S. 183.
» 9. Zweiaxiger Glimmer mit Lepidolith von Schaitansk im Ural. S. 182.
» 10. do. mit Pennin von Magnet Cove in Arkansas. S. 190.
» 11. Eisenglanz-Krystall, schwarz und roth mit einem Krystall von einaxigem Glimmer von Pensylvanien. S. 193.
» 12 u. 13. do. mit eingewachsenen Krystallen von einaxigem Glimmer und theils regelmäfsig, theils unregelmäfsig begränztem zweiaxigen Glimmer ebendaher. S. 194.
» 14. Eisenglanz ebendaher mit Salpetersäure geätzt. S. 195.
» 15. Krystalle von einaxigem Glimmer aus dem zweiaxigen Glimmer von Greenville (Fig. 4) von einer Stelle, die einer Seitenfläche *m* des zweiaxigen Glimmers parallel ist. S. 186.
» 16. do. von einer Stelle, die der Längsfläche *b* parallel ist. S. 186.

II. *Thermochemische Untersuchungen;* von *Julius Thomsen.*

II. Ueber die Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan.

Die Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom und Jod bilden eine wohl charakterisirte Gruppe, deren Glieder in chemischer Beziehung die gröfste Aehnlichkeit zeigen. An diese reiht sich dann die Fluorwasserstoffsäure, obgleich diese in vielen Verhältnissen von jenen abweicht, während die Cyanwasserstoffsäure ein ziemlich abweichendes chemisches Verhalten zeigt. In diesem Abschnitte werde ich nun zeigen, wie diese fünf Säuren mit Rücksicht auf Neutralisation und Avidität sich verhalten.

1. *Die Chlorwasserstoffsäure.* In dem vorhergehenden Abschnitte habe ich als Material für die Untersuchung über das Berthollet'sche Gesetz schon die durch die *Neutralisation* der Chlorwasserstoffsäure mit Natron sich entwickelnde Wärmemenge mitgetheilt, sie beträgt pro Aequivalent

$$(Na\,Aq,\ H\,Cl\,Aq) = 13740^c.$$

Ferner habe ich gezeigt, dafs eine Uebersättigung des Natrons mit Chlorwasserstoffsäure eine etwas geringe Wärmeentwickelung giebt, oder mit anderen Worten, dafs durch die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chlornatrium in wäfsriger Lösung eine geringe Wärmeabsorption stattfindet; es ist gefunden

$$(Na\,Cl\,Aq,\ H\,Cl\,Aq) = -32^c.$$

Es ist nun die Frage, ob die Wärmeentwicklung bei Neutralisation des Natrons mit Chlorwasserstoffsäure mit der Menge der Säure proportional wächst bis zur eintretenden Neutralisation. Um diese Frage zu beantworten ist Chlornatriumlösung mit Natronlösung versetzt worden, und die dabei eintretende Wärmetönung gemessen. Es ist gefunden

(Na Cl Aq, Na Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
38	450	16°,5 16,5	16°,855 16,800	16°,750 16,740	16°,808 16,770	5 0	$\frac{1}{4}$	10^c

Es ist $p = 13$ Gr. und $q = 0$. Alle Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in dem vorhergehenden Abschnitt.

Es entsteht nach diesen Versuchen bei der Reaction von Natron auf Chlornatrium keine Wärmetönung, die so grofs ist, dafs sie mit Sicherheit bestimmt werden kann. Der Versuch giebt freilich eine schwache Wärmeentwickelung; die Gröfse ist aber so klein, dafs sie innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler liegt. Es geht aus dem Entwickelten demnach hervor:

Bei der Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure mit Natron entsteht eine Wärmeentwickelung, welche der Säuremenge proportional ist bis diese 1 *Aeq. gegen* 1 *Aeq. Natron beträgt; sie ist dann* 13740^c. *Steigt die Säuremenge über* 1 *Aeq. hinaus, so entsteht durch diesen Ueberschufs von Säure eine geringe Verringerung der Wärmeentwickelung, die für das zweite Aeq. Säure etwa* 2 *pro mille der Neutralisationswärme ausmacht.*

Da die *Avidität* der Chlorwasserstoffsäure, wie ich es im vorhergehenden Abschnitt entwickelt habe, gleich der der Salpetersäure ist und von allen bis jetzt von mir untersuchten Säuren die gröfste ist, setzte ich sie gleich 1.

2. *Die Bromwasserstoffsäure.* Die Neutralisationsverhältnisse der Bromwasserstoffsäure sind auf ähnliche Weise untersucht, wie die der Chlorwasserstoffsäure. Für die *Neutralisationswärme* ist gefunden.

(Na Aq, H Br Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
39 40	450	16°,4 16,4	16°,670 16,718	16°,625 16,625	18°,528 18,542	1723^c 1714	$\frac{1}{4}$	13748^c

ad	No. 39	No. 40
t_1	18,520	18,528
t_2	513	525
t_3	505	515
t_4	500	505
t_5	495	500
t_6	485	490

Die Berechnung geschieht nach der angegebenen Formel: es ist $p = 9{,}7$ Gr. und $q = 10^c$. Der aus der Formel resultirende Werth für r ist um $\frac{2}{3}(t_1 - t_6) = 2^c$ erhöht wegen des durch den Processs gebildeten Wassers (siehe die Versuche mit Chlorwasserstoffsäure). Es ist demnach [1])

$$(\dot{\text{Na}}\,\text{Aq},\ \text{H Br Aq}) = 13748^c.$$

Die Neutralisationswärme der Bromwasserstoffsäure ist demnach ganz dieselbe wie die der Chlorwasserstoffsäure. Schon Favre und Silbermann haben darauf aufmerksam gemacht, haben aber beide Werthe falsch bestimmt, indem ihre Bestimmung 10 bis 11 Procent zu hoch ist.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Bromnatrium tritt keine Wärmetönung von Bedeutung hervor. Es ist gefunden:

(Na Br Aq. H Br Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
41	450	20,3	19,858	20,232	20.025	-10^c	$\frac{1}{4}$	-40^c

Es ist $p = 9{,}7$ Gr. und $q = 10^c$. Eine geringe Wärmeabsorption tritt demnach hier wie bei dem entsprechenden Processs, der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chlornatrium, hervor.

Um die *Avidität* der Bromwasserstoffsäure zu bestimmen, sind folgende Versuche angestellt; erstens ist die Reaction

1) Ich gebe alle Resultate so wie sie aus den Versuchen resultiren; wenn ich sie später tabellarisch zusammenstellen werde, ist es zweckmäßig die grofsen Zahlen abzurunden, weil die Genauigkeit sich natürlicherweise nicht auf die letzte Ziffer erstreckt.

von Schwefelsäure auf Bromnatrium und dann die Reaction von Bromwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron untersucht. Es ist gefunden:

(Na Br Aq, $\dddot{S}$ Aq)

No.	a	b	T	t_a	t_b	t_{a-b}	r	s	pro Aeq.
	$\dddot{S}$	Na Br							
			21,4	22,007	21,645	21,812	50°		
			21,4	21,895	21,500	21,664	37		
42	300	600	21,5	21,648	21,428	21,545	48	$\frac{1}{6}$	+ 276°
			21,5	21,700	21,350	21,512	49		

(Na $\dddot{S}$ Aq, H Br Aq)

	H Br	Na $\dddot{S}$	21,2	21,250	21,330	20,995	— 270°		
			21,3	21,200	21,200	20,900	— 266		
43	300	600	21,5	21,100	21,565	21,110	— 273	$\frac{1}{6}$	— 1640°
			21,5	21,045	21,472	21,026	— 270		

Es ist $p = 9{,}7$ Grm. und $q = 10^c$. Zufolge dem, was ich in der vorhergehenden Abhandlung entwickelt habe und in Uebereinstimmung mit den allgemeinen Grundlehren für die Wärmephänomene der chemischen Processe, wie ich sie schon vor 15 Jahren darlegte (s. diese Ann. Bd. 88, S. 355 §. 7) sollte die Differenz dieser beiden Gröfsen gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme

der Schwefelsäure und derjenigen der Bromwasserstoffsäure seyn, oder

$$(\dot{Na}\,Br\,Aq,\ \ddot{\dot{S}}\,Aq) - (\dot{Na}\,\ddot{\dot{S}}\,Aq,\ H\,Br\,Aq) = (\dot{Na}\,Aq,\ \ddot{\dot{S}}\,Aq) - (\dot{Na}\,Aq,\ H\,Br\,Aq).$$

Nun ist die erste Differenz nach den Versuchen No. 42 und 43

$$276^c - (-1640^c) = 1916^c$$

und die zweite Differenz nach den Versuchen No. 1 bis 3 und No. 39 bis 40,

$$15689^c - 13748^c = 1941^c.$$

Es ist demnach ein Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen von 25^c oder etwa $1\frac{1}{2}$ pro mille der Neutralisationswärme der Schwefelsäure. Die Uebereinstimmung ist demnach sehr befriedigend.

Auf ähnliche Weise, wie ich in der Abhandlung I gezeigt habe, wird die Gröfse der Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch die Bromwasserstoffsäure aus den obigen Zahlen berechnet und man findet, dafs ein Aequivalent Bromwasserstoffsäure aus 1 Aeq. schwefelsaurem Natron 0,645 Aeq. Schwefelsäure in Freiheit setzt. Es ist zufolge dessen die Avidität der Bromwasserstoffsäure im Verhältnifs zur Schwefelsäure $\frac{0,645}{0,354}$ oder 1,82. Da die Avidität der Schwefelsäure im Verhältnifs zur Avidität der Chlorwasserstoffsäure, welche als Einheit angenommen ist, nur 0,19 ist, wird demnach die *Avidität der Bromwasserstoffsäure* $0,49 \cdot 1,82 = 0,89$. Die Bromwasserstoffsäure ist demnach eine etwas schwächere Säure als die Chlorwasserstoffsäure, aber bedeutend stärker als die Schwefelsäure.

3. *Die Jodwasserstoffsäure.* Die Säure ist in ähnlicher Weise untersucht worden als die vorhergehenden. Für die Neutralisationswärme ist folgender Werth gefunden:

(Na Aq, H J Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
44	450	17°,7	17°,508	17°,412	19°,325	1710^c	$\frac{1}{8}$	13676^c
45		17°,8	17°,542	17°,160	19°,214	1709		

ad	No. 44	No. 45
t_1	19°,315	19°,210
t_2	312	205
t_3	310	203
t_4	306	200
t_5	300	195
t_6	290	190

Die Berechnung geschieht ganz wie bei den Versuchen No. 39 bis 40.

Die Neutralisationswärme dieser drei Säuren ist demnach sehr nahe gleich grofs; ich habe gefunden;

$$(\dot{N}a\ Aq, H\ Cl\ Aq) = 13740^c$$

$$(\dot{N}a\ Aq, H\ Br\ Aq) = 13749$$

$$(\dot{N}a\ Aq, H\ J\ Aq) = 13676.$$

Die gröfste Differenz ist demnach $\frac{1}{2}$ Proc. Ganz abweichend von diesen Zahlen sind die von Favre und Silbermann bestimmten (*Ann. d. chim. et de Phys. t. III, V. 37, p. 494*) 15656^c, 15510^c und 15698^c. Diese Zahlen sind mit einem Fehler von 10 bis 12 Proc. behaftet; ich komme später auf diese Bestimmungen und die Ursache der Fehler zurück.

Aehnlich der Chlor- und Bromwasserstoffsäure giebt auch die Jodwasserstoffsäure bei der Reaction auf das entsprechende Natriumsalz eine schwache Wärmeabsorption. Ich habe gefunden:

(Na J Aq, H J Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
46	450	19°,5	19°,730	19°,550	19°,612	— 14^c	$\frac{1}{4}$	— 56^c

Zur Bestimmung der *Avidität* der Jodwasserstoffsäure sind folgende Versuche angestellt:

(Na J Aq, S̈ Aq)

No.	*a*	*b*	*T*	t_a	t_b	t_c	Ψ	*s*	pro Aeq.
	S̈	Na J							
47	360	540	18,8	18,850	18,875	18,932	68c	$\frac{1}{5}$	+ 350c
			18,8	18,880	18,810	18,908	72		

(Na S̈ Aq, H J Aq)

	H J	Na S̈						
48	450	450	17,5	18,070	17,270	17,442	—192	$\frac{1}{5}$ — 1568c
			17,5	18,000	17,212	17,370	—200	

Es ist hier wie vorher $p = 9{,}7$ Gr. und $q = 10^c$. Die Differenz der Resultate No. 47 und 48 sollte gleich der Differenz zwischen der Neutralisationswärme, der Schwefelsäure und der Jodwasserstoffsäure seyn; es ist nun

$$350^c - (-1568^c) = 1918^c$$
$$15689 - 13676^c = 2013^c.$$

Der Unterschied ist hier 95c oder 6 pro mille der Neutralisationswärme der Schwefelsäure, also gröfser als der Unterschied sich gewöhnlich herausstellt. Es berechnet sich hieraus die Gröfse der Zersetzung des schwefelsauren Natrons im Versuch No. 48 zu 0,617 Aequivalente. Die Avidität

der Jodwasserstoffsäure verhält sich zu derjenigen der Schwefelsäure wie 0,617 : 0,383 oder wie 1,61, und es ist demnach die *Avidität der Jodwasserstoffsäure* 0,79.

Es verhält sich also die Avidität der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure wie 1 : 0,89 : 0,79. Diese Werthe sind nur als Approximative zu betrachten; denn es läfst sich die Avidität nicht mit grofser Genauigkeit bestimmen.

4. *Die Fluorwasserstoffsäure.* Diese Säure hat eine von den eben besprochenen Säuren abweichendes und zugleich ganz unerwartetes Verhalten gezeigt. Erstens ist die Neutralisationswärme bedeutend gröfser als die der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure; sie ist selbst gröfser als die der Schwefelsäure, so dafs die Fluorwasserstoffsäure von allen bis jetzt untersuchten Säuren die gröfste Neutralisationswärme besitzt. Das Detail der hierher gehörigen Versuche ist folgendes:

(Na Aq, H Fl Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
49	450	17,9°	18,115°	18,312°	20,440°	2035c	$\frac{1}{6}$	16272c
50		17,9	18,075	18,055	20,289	2033		

ad	No. 49	No. 50
t_1	20,430°	20,280°
t_2	425	275
t_3	417	270
t_4	412	260
t_5	402	255
t_6	395	248

In diesen und den folgenden Versuchen ist $p = 9{,}7$ Gr. und $q = 10^c$. Das Resultat aus diesen Versuchen ist demnach

(Na Aq, H Fl Aq) = 16272c.

Ferner zeigt die Fluorwasserstoffsäure ein von der Chlorwasserstoffsäure abweichendes Verhalten dadurch, dafs die nach beendeter Neutralisation durch einen Ueberschufs der

Säure entstehende Wärmeabsorption bei der Fluorwasserstoffsäure ziemlich bedeutend ist. Es ist gefunden:

(Na Fl Aq, H Fl Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
51	450	16°,2	16°,305	16°,362	16°,285	— 34°	$\frac{1}{6}$	— 288°
		16,2	16,314	16,312	16,260	— 38		

Während wir oben für die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf Chlornatrium eine Wärmeabsorption von nur 2 pro mille der Neutralisationswärme gefunden haben, geben diese Versuche für die entsprechende Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf das Fluornatrium

(Na Fl Aq, H Fl Aq) = — 288°

oder eine Absorption von 18 pro mille der Neutralisationswärme.

Um die *Aridität* der Fluorwasserstoffsäure zu bestimmen, kann man nicht mit Erfolg die Reaction dieser Säure auf schwefelsaures Natron benutzen, weil die Neutralisationswärme der ersten Säure derjenigen der letzten mit nur 583° übersteigt. Dagegen ist die Differenz der Neutralisationswärme der Fluor- und der Chlorwasserstoffsäure 2532°. Ich habe deshalb die Reaction von Fluorwasserstoff auf Chlornatrium und von Chlorwasserstoff auf Fluornatrium untersucht. Es ist gefunden:

(Na Cl Aq, H Fl Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
52	450	18°,1	18°,223	18°,121	18°,190	26°	$\frac{1}{4}$	+ 100°
		18,1	18,105	18,055	18,095	24		

(Na Fl Aq, H Cl Aq)

53	450	15,7	16,202	15,825	15,350	—591	$\frac{1}{4}$	—2362
		15,7	16,245	15,770	15,345	—590		

Zufolge dem, was ich oben entwickelt habe, soll die Differenz dieser beiden Gröfsen gleich der Differenz zwischen

der Neutralisationswärme der Fluor- und der Chlorwasserstoffsäure seyn, oder

$$(Na\,Cl\,Aq,\ H\,Fl\,Aq) - (Na\,Fl\,Aq,\ H\,Cl\,Aq)$$
$$= (Na\,Aq,\ H\,Fl\,Aq) - (Na\,Aq,\ H\,Cl\,Aq).$$

Nun ist die erste Differenz

$$100^c - (-2362) = 2462^c$$

und die zweite Differenz

$$16272^c - 13740^c = 2532^c$$

Es ist ein Unterschied zwischen diesen beiden Gröfsen von 70° oder nur etwa 4 pro mille der gröfsten Neutralisationswärme.

Aus dem oben gefundenen Werthe für die Reaction von Fluorwasserstoffsäure auf Fluornatrium und den hier gefundenen Werthen, oder

$$(Na\,Fl\,Aq,\ H\,Fl\,Aq) = -\ 288^c$$
$$(Na\,Cl\,Aq,\ H\,Fl\,Aq) = +\ 100^c$$
$$(Na\,Fl\,Aq,\ H\,Cl\,Aq) = -\ 2362^c,$$

läfst sich wenigstens approximativ die Avidität der Fluorwasserstoffsäure ableiten. Ein Blick auf die Zahlen zeigt gleich, dafs die Avidität der Fluorwasserstoffsäure sehr gering ist; es wird bei der Einwirkung von 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure und 1 Aeq. Fluornatrium 0,95 Aeq. des letzteren zersetzt, während umgekehrt 1 Aeq. Fluorwasserstoffsäure nur 0,05 Aeq. Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlornatrium ausscheidet, es ist demnach *die Avidität der Fluorwasserstoffsäure* 0,05.

Die Fluorwasserstoffsäure zeigt demnach ein von den Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms und Jods entschieden abweichendes Verhalten:

1) Die Neutralisationswärme der Fluorsäure ist um 19 bis 20 Proc. gröfser als die der übrigen Wasserstoffsäuren, welche unter sich gleich grofse Neutralisationswärme zeigen.
2) Bei der Einwirkung der Fluorsäure auf Fluornatrium zeigt sich eine bedeutende Wärmeabsorption, während die übrigen Wasserstoffsäuren bei der Einwirkung auf

die entsprechende Natriumverbindung nur eine ganz geringe Wärmeabsorption zeigen.

3) Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure ist sehr klein gegen diejenige der übrigen Wasserstoffsäuren, etwa nur 5 bis 6 Proc. Es ist dieses um so mehr zu beachten, weil die Avidität bei den übrigen Wasserstoffsäuren mit wachsendem Aequivalent abnimmt, und man demnach erwarten sollte, dafs die Fluorwasserstoffsäure, welche das kleinste Aequivalent hat, auch die gröfste Affinität zeigen würde; es ist aber das Umgekehrte der Fall.

Wenn ich später meine Untersuchungen über die Reaction dieser vier Säuren auf andere Oxyde mittheile, werde ich auf fernere sehr bedeutende Verschiedenheiten zwischen diesen Säuren aufmerksam machen.

5. *Die Cyanwasserstoffsäure.* Das chemische Verhalten dieser Säure ist von demjenigen der schon besprochenen sehr verschieden und es kann demnach nicht befremden, dafs die Cyanwasserstoffsäure auch ein eigenthümliches thermisches Verhalten zeigt. Wegen der grofsen Unannehmlichkeit in der Arbeit mit dieser Säure in gröfserer Menge habe ich die Versuche auf das Nothwendigste beschränkt. Es wurden in den nachstehenden Versuchen 1 Aequivalent Natron mit $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Aeq. Cyanwasserstoffsäure behandelt, um die Neutralisationsverhältnisse der Säure zu studiren. Es ist gefunden:

(Na Aq, $\frac{1}{2}$H Cy Aq)

No.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
54	450	18°,2 18,2	17°,853 17,945	18°,115 17,925	18°,355 18,295	346° 338	$\frac{1}{4}$	1368°

(Na Aq, H Cy Aq)

55	450	16,9 17,5	17,690 17,740	17,025 17,120	18,110 18,170	697 686	$\frac{1}{4}$	2766

(Na Aq, 2H Cy Aq).

56	450	18,0 18,0	18,350 18,412	17,160 17,335	18,120 18,240	349 349	$\frac{1}{4}$	2792

Es ist wie vorher $p = 9{,}7$ Gr. und $q = 10$ Gr.; die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel. Die Resultate sind:

α	(Na Aq, α H Cy Aq)
$\frac{1}{2}$	1368^c
1	2766
2	2792

1) Die bei der Neutralisation der Cyanwasserstoffsäure mit Natron entwickelte Wärme wächst demnach proportional mit der Menge der Säure, bis diese 1 Aeq. Säure gegen 1 Aeq. Natron beträgt.
2) Die Neutralisationswärme der Cyanwasserstoffsäure ist sehr gering, etwa $\frac{1}{5}$ derjenigen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure oder $\frac{1}{6}$ derjenigen der Fluorwasserstoffsäure.
3) Ein Ueberschufs der Säure über 1 Aeq. für 1 Aeq. Natron bewirkt eine schwache Vergröfserung der Neutralisationswärme, während die übrigen Wasserstoffsäuren in analogen Fällen eine Wärmeabsorption gezeigt haben.

Die Avidität der Cyanwasserstoffsäure ist so gering, dafs wir sie beiläufig gleich 0,00 setzen können; bei der Mischung von Cyanwasserstoffsäure mit schwefelsaurem Natron tritt keine Wärmetönung ein.

Die oben besprochenen fünf Säuren haben in Bezug auf Neutralisation und Avidität demnach folgende Eigenschaften:

1) Sie besitzen alle einen festen Neutralisationspunkt, welcher eintritt, wenn 1 Aeq. Säure für jedes Aequivalent Natron zugegen ist.
2) Die bei der Neutralisation sich entwickelnde Wärmemenge ist proportional der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent für jedes Aequivalent Natron erreicht.

3) Die *Chlor*, *Brom* und *Jodwasserstoffsäure* bilden eine besondere Gruppe, deren Glieder in thermischer Beziehung die gröfste Aehnlichkeit zeigen, indem theils die Neutralisationswärme für diese drei Säuren sehr nahe gleich grofs ist, im Mittel 13720^c; theils ist die Avidität sehr grofs, bezugsweise 1 : 0,89 und 0,79; und endlich entsteht bei der Einwirkung dieser Säuren auf das entsprechende Natriumsalz eine sehr geringe Wärmeabsorption, etwa 1 bis 4 pro mille.

4) Die *Fluorwasserstoffsäure* unterscheidet sich von diesen Säuren dadurch, dafs theils die Neutralisationswärme etwa 20 Proc. gröfser ist als die der genannten drei Säuren oder 16270^c, theils die Avidität sehr gering ist, etwa 0,05 derjenigen der Chlorwasserstoffsäure, und endlich die Einwirkung der Säure auf Fluornatrium von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet ist, etwa 18 pro mille der Neutralisationswärme.

5) Die *Cyanwasserstoffsäure* unterscheidet sich von den übrigen vier Säuren durch eine sehr geringe Neutralisationswärme 2766^c oder nur $\frac{1}{5}$ derjenigen der Chlorwasserstoffsäure; ferner ist die Avidität fast Null, und die Reaction der Cyanwasserstoffsäure auf Cyannatrium ist von einer schwachen Wärmeentwicklung begleitet.

Die bedeutenden Unterschiede zwischen den beiden letzten Säuren und der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sowohl in thermischer als in gewöhnlicher chemischer Beziehung lassen keinen Zweifel darüber zurück, dafs jene zwei Säuren nicht in die Gruppe der letztgenannten gehören. —

Kopenhagen den 5. Juli 1869.

III. *Versuche zur Theorie der Leydener Flasche;* von K. W. Knochenhauer.

(Schlufs von S. 26.)

Um den Einfluſs der Batterie (L) auf die Stärke des Nebenbatteriestroms kennen zu lernen, ersetzte ich beim Maximum der Erwärmung 0m,65 Kupferdraht im Hauptdraht durch Therm. V oder durch das Gestell, welches denselben Platindraht in derselben Fassung enthält; die Länge des Nebendrahts n für das Maximum, überall bei $D = 32$ vorher bestimmt, war nur annähernd genau, da sich das Maximum mit den gröfsern Ladungen der Hauptbatterie doch auf eine etwas gröfsere Länge verschiebt. Die Länge des Hauptdrahts h ist nicht corrigirt, also ohne z. Im Hauptstrom werde die Erwärmung mit ϑ, im Nebenbatteriestrom mit ϑ' bezeichnet und $\frac{\vartheta'}{\vartheta} = \vartheta_0$ gesetzt.

Hauptb. F_3, $h = 6^m,98$; Nebenb. A_1 $1^m + B_5$ 1^m, $n = 7^m,31$.

$D =$	24	32	40	48	56
$\vartheta_0 =$	0,741	0,735	0,724	0,704	0,703

Hauptb. F_3, $h = 6^m,98$; Nebenb. (L) $1^m + A_1$ 1^m, $n = 7^m,31$

$\vartheta_0 =$	0,724	0,718	0,717	0,667	0,609

Hauptb. A_1 $1^m + B_5$ 1^m, $h = 6^m,66$; Nebenb. F_3, $n = 6^m,34$.

$D = 40$ $\quad \vartheta_0 = 0{,}734$

Hauptb. (L) $1^m + A_1$ 1^m, $h = 6^m,66$; Nebenb. F_3, $n = 6^m,60$

$D = 40$ $\quad \vartheta_0 = 0{,}483$

Hauptb. A_1, $h = 6^m,98$; Nebenb. (L), $n = 7^m,96$

$\vartheta_0 =$	0,714	0,720	0,662	0,570	0,415.

Der mit der Ladung wachsende Widerstand in (L) ist in diesen Reihen deutlich zu bemerken, denn Widerstand in dem einen oder andern Schliefsungsbogen vermindert die Stärke des Nebenbatteriestroms; doch trat wohl bei $D = 48$ und 56 in der letzten Reihe ein später erwähnter Umstand noch hinzu.

Auffallend waren mir die beiden folgenden Beobachtungen, die sich zwar noch nicht erklären lassen, aber doch zur Erläuterung der oben bei den aus Theilen zusammengesetzten Batterien erhaltenen Werthe für die Capacität dienen können, da auch nach ihnen die Uebertragung der Kraft von einem Theil auf den andern nicht in gleicher Weise stattfindet, wenn ein Theil (L) ist, oder wenn beide Theile aus gewöhnlichen Flaschen bestehen.

Hauptb. B_5 $1^m + A_1$ 12^m, Stamm $= 6^m,0$; Nebenb. F_3, $n = 10^m,88$
ϑ_0 im Max. $= 0,55$ nämlich $\vartheta' = 6,3$ $\vartheta = 11,5$
und bei geöffnetem Nebendraht $\vartheta = 16,0$.

Hauptb. (L) $1^m + A_1$ 12^m, Nebenb. F_3; Stamm und n wie vorher
ϑ_0 im Max. $= 0,63$ nämlich $\vartheta' = 5,4$ $\vartheta = 8,5$
und bei geöffnetem Nebendraht $\vartheta = 12,2$.

Ich ging hierauf zur Messung des Stroms der Batterie (L) nach den Ablenkungen φ des Stahlspiegels im Galvanometer über. Dasselbe war das schon früher beschriebene von Sauerwald in Berlin angefertigte Instrument; beide Rollen waren hinter einander gleichlaufend verbunden und der Schliefsungsbogen bestand aufserdem aus Kupferdraht. Der Strom wurde erst einige Male nach der einen Richtung, dann ebenso nach der entgegengesetzten Richtung durch das Galvanometer geleitet, und aus sämmtlichen Zahlen das Mittel genommen. Die Scale ist in Millimeter getheilt; die Ablesung geschieht mittelst Fernrohr.

Batt. (B) $1^m + (A)$ 21^m	$D =$ 32	40	48
	$\varphi =$ 17,4	21,5	25,8
Batt. (B) $1^m + (A)$ 21^m Plat. B	17,0	21,4	26,1
» $(B) + (A)$	17,2	—	—
» (B)	8,3	10,6	12,8
» A_1	3,9	4,9	5,8

Die Ablenkungen sind proportional zu D; die mittlere Ablenkung für $D = 8$ beträgt bei $(B) + (A)$ 4,80 bei (B) 2,11 bei A_1 0,97; diefs entspricht den Capacitäten der Batterie 1,966, 0,966, 0,424, nur mit A_1 müfste die Ablenkung

0,93 seyn. Man kann also aus den Ablenkungen des Spiegels die Capacität einer unbekannten Batterie berechnen. Eine veränderte Einstellung des Spiegels fand nach dem umgekehrten Durchgang des Stroms durch das Galvanometer nicht statt.

In den folgenden Beobachtungen mit Batterie (L) habe ich die Capacität derselben nach A_1 berechnet (Ablenkung $= 0{,}97$ auf $D = 8$) und die hier beim Wechsel der Stromrichtung eintretende Veränderung in der Einstellung des Spiegels [1]) unter Δ in Scalentheilen angegeben. Beim zweiten

1) Hr. Edlund hat bei seinen Versuchen über die elektromotorische Kraft des elektrischen Funkens (Pogg. Ann. Bd. CXXXIV, S. 337) ebenfalls die veränderte Einstellung des Spiegels wahrgenommen, sie aber dadurch erklärt, dafs die mit Guttapercha überzogenen Galvanometerdrähte eine elektrische Ladung annehmen, welche auf die Magnetnadel elektroskopisch einwirkt und dieselbe zur Seite zieht (S. 339). Das Arrangement seines Apparats ist ein ähnliches, wie ich es Pogg. Ann. Bd. CXXIX, S. 81 in Reihe 3 hergestellt habe mit den S. 88 angegebenen Kugeln in $1^{mm},13$ Abstand. Wenn derselbe hierbei eine regelmäfsigere Ablenkung des Galvanometerspiegels erhielt, so liegt diefs in der Anwendung einer kleinern Flasche mit gröfserer Schlagweite und in der gröfsern Distanz (3^{mm}) seiner Kugeln fg, wodurch sich der Funke leichter zerstreut (l. c. S. 83 Anmerkung) und diese Kugeln zu einem bessern Ventil werden, wenn anders man jede Vorrichtung, durch die sich der elektrische Funke ausbreitet, mit diesem Namen belegen will.

In der Hauptsache stimmen wir beide überein, nämlich dafs die elektromotorische Kraft zu dem den Spiegel ablenkenden Strom im Funken selbst liegt (s. bei Edlund S. 340 und 341, bei *mir* S. 92); nur über die Erklärung eines Nebenumstandes besteht eine Differenz der Ansichten. Wenn ich auch gern zugestehe, dafs Elektricität auf die Guttapercha übertreten und daran haften kann, so vermag ich doch von ihr nicht die veränderte Einstellung des Spiegels abzuleiten, sondern mufs sie aus einer senkrecht zur Spiegelfläche entstandenen Magnetisirung desselben erklären. Erstens ist bei dem von mir gebrauchten Galvanometer der Spiegel mit einem nicht isolirten dicken kupfernen Dämpfer umgeben, der nur eine Oeffnung nach dem Fernrohr hat. Auf den Windungen befindliche selbst starke freie Elektricität kann also nach unsern bisherigen Erfahrungen auf die Stellung des Spiegels keine Einwirkung ausüben. Zweitens ändert der Spiegel seine Einstellung nach derselben Seite hin, wenn der Strom durch beide Rollen hinter einander geht, oder wenn er nur durch die vordere, oder durch die hin-

Versuch mit (L) war in den Schliefsungsbogen nach Platindraht C eingeschaltet worden.

	Batt. (L)			Batt. (L) mit Pl. C			Batt. $(L)+A_1$		
D	q	A	Cap	q	A	Cap.	q	A	Cap.
32	4,0	1,2	0,437	3,6	2,5	0,393	7,9	1,2	0,863
40	6,5	4,2	0,568	6,0	6,0	0,524	12,0	3,5	1,048
48	10,0	10,0	0,730	9,0	12,0	0,657	17,8	7,0	1,300
56	15,0	15,0	0,926	13,1	17,4	0,809	25,1	9,7	1,549.

Die berechneten Capacitäten von (L) wachsen bedeutend mit D und sind viel gröfser als die oben aus den Thermometerbeobachtungen gefundenen; sie werden durch einen in den Schliefsungsbogen eingeschalteten stärkern Widerstand verringert und durch Combination von (L) und A_1 gesteigert; A ist in jenem Fall gröfser, in diesem kleiner als in der ersten Reihe. Dafs hierbei eine veränderte Länge des Zweiges von A_1 in der Batterie $(L)+A_1$ nicht stört, zeigten einige Beobachtungen bei $D=40$; die Ablenkung blieb

tere allein geleitet wird. Drittens wird die Veränderung der Einstellung sogleich aufgehoben, wenn man den Strom einer gewöhnlichen Flasche in einfachem Schliefsungsbogen durch das Galvanometer führt, denn dieser Strom zerstört den vorhandenen Magnetismus. Bei mir blieb der magnetisirte Spiegel bisweilen Monate lang in diesem Zustand stehen, und ich entmagnetisirte ihn dann erst durch das eben angegebene Mittel. Obschon es bedenklich seyn mag, die von Hrn. Edlund angegebene Erklärung für sein Galvanometer zu bestreiten, da ich dessen Einrichtung nicht genau genug kenne, so möchte ich es doch nach dem zur Beseitigung dieser Störung von ihm angewandten Mittel wohl wagen. Zunächst ist die veränderte Einstellung des Spiegels bei der dem Schliefsungsbogen gegebenen Anordnung nicht beträchtlich (s. bei mir Reihe 3 S. 81 und S. 83), dann tritt durch den Neusilberdrath und das Galvanometer als Zweige, weil letzteres eine bedeutende aequivalente Länge hat, eine solche Theilung ein, dafs zwar der galvanische Strom, der sich nach den Widerständen richtet, vorherrschend durch das Galvanometer geht, von dem eigentlichen Batteriestrom dagegen, der die Erwärmung im Thermometer erzeugt, der Haupttheil durch den Neusilberdraht und nur ein kleiner Theil durch das Galvanometer gelangt. In diesem Fall aber, wo der eigentliche Batteriestrom in dem einen Zweige sehr geschwächt ist, wird seine den Spiegel magnetisirende Wirkung gröfstentheils aufgehoben. Vgl. Pogg. Ann. Bd. CXXVI, S. 253.

in drei Fällen unverändert, nur als zuletzt der Zweig etwa doppelt so lang als der Stamm war, wurde $\Delta = 0$.

Später fügte ich noch einige Beobachtungen mit dem Scheibenpaar als Batterie hinzu. Die Anwendung des Thermometers war freilich durch die zu kleinen Zahlen sehr beschränkt. In einem Schliefsungsbogen von $5^m,96$ Länge erhielt ich, als $w' = 132,6$ war,

	Scheibe		Flasche A_1				
D	a	b	a	b	W	W_0	Cap.
32	1,00	0,70	7,03	2,63	309	79,3	0,237
40	2,05	1,43	10,63	4,00	306	80,0	0,312.

Das Galvanometer gab folgende Ablenkungen des Spiegels, aus denen wie vorher die Capacität abgeleitet wurde, obschon diese Zahlen, an zu weit auseinander liegenden Tagen beobachtet, nicht mehr streng mit den obigen verglichen werden können.

D	φ	Δ	Cap.
24	2,0	2,5	0,291
32	4,8	6,0	0,525
40	8,0	7,5	0,700
48	10,8 [1])	4,5	0,788.

Aus den bisher mitgetheilten Beobachtungen liefs sich zunächst noch nichts Sicheres entnehmen, bevor nicht ermittelt war, weshalb die Batterie (L) nur mäfsig starke Ladungen und diese erst nach vielen Umdrehungen der Scheibe annahm. Es wurde also die Batterie im Dunklen geladen, ebenso das in einem besondern isolirenden Gestell senkrecht aufgestellte Scheibenpaar. Hier zeigte sich über dem Rand der Flaschen oder der Scheiben auch nicht der geringste Lichtschimmer, dagegen leuchtete die Luftschicht selbst schon bei den schwächern Ladungen; bei den stärkern vermehrte sich das Licht und während der Entladung schlugen Funken durch die Luft der Flaschen; bei $D = 48$ und 56 gaben sie einen starken, dumpfen Ton, der auch früher bei den Versuchen jedesmal gehört worden war.

Die trennende Schicht zwischen den Belegungen leitete also die Elektricität in einem nicht unbedeutenden Grade,

1) Nicht ganz sicher, denn es gelangen nur drei Entladungen.

und zwar war entweder das Glas selbst ein mäfsiger Leiter, worauf bei höherer Spannung der Elektricität die Luft weiter kein Hindernifs darbot, oder das Glas wurde erst in der Combination mit der Luftschicht zum Leiter, oder beide Umstände wirkten vereint mit einander.

Um den ersten Fall zu entscheiden, belegte ich eine der Glastafeln auf beiden Seiten nur mit 423 □Centimeter Stanniol höchst sorgfältig, so dafs keine Bläschen zwischen Glas und Metall erkennbar blieben, und überzog die übrige Fläche mit Schellack. War jetzt die Scheibe in dem Gestell senkrecht aufgestellt, die eine Belegung mit dem Conductor und zugleich mit der einen Kugel des Funkenmessers verbunden, von dessen zweiter Kugel ein Draht zum Erdboden ging, war ferner die zweite Belegung mit einer Ableitung versehen, die nur an einer Stelle auf etwa 6 Centimeter unterbrochen wurde, so schlugen über den Funkenmesser auch bei den gröfsten Distanzen der Kugeln Funken mit derselben Leichtigkeit, als wenn die Scheibe gar nicht vorhanden wäre. Nachdem aber die Lücke in der Ableitung ausgefüllt war, so mufste schon bei $D = 48$ die Scheibe der Maschine zwölfmal schnell gedreht werden, ehe der Entladungsfunke erfolgte. Die in die Ableitung gesetzte Lane'sche Flasche gab bei langsamem Drehen unausgesetzt Funken.

Es unterlag hiernach keinem Zweifel, dafs die Glasscheibe durch sich hindurch Elektricität leitete, und dasselbe mufste auch für die Flaschen der Batterie mit der gröfsten Wahrscheinlichkeit angenommen werden [1]).

Um bei den neuen hiernach nothwendig gewordenen Versuchen nicht wieder in Verlegenheit zu kommen, wählte ich als Flaschen einer neu zu construirenden Batterie vier Flaschen von der Art des Paares (*A*), von denen ich noch die Paare (*B*) und (*C*) besafs; denn diese Flaschen hatten sich bisher immer ungemein leicht, selbst bis auf den höchsten Grad laden lassen. Ihre Capicität zusammen war = 1,866 für Cap. (*A*) = 1. Die äufsern Seiten wurden von

1) Vergl. hierzu Poggendorff's Angaben in den Ann. Bd. CXXXIV, S. 304.

der Belegung befreit, gereinigt und mit Schellack überzogen; dann wurde aus ihnen in der frühern Weise eine Batterie hergestellt, bei der die Luftschicht eine noch etwas geringere Dicke besafs; ich schätze den mittlern Abstand beider Belegungen auf höchstens 7^{mm}, doch am Boden der Flaschen, der etwas eingedrückt ist, war er theilweise gröfser.

Mit dieser Batterie (NL) stellte ich nun dieselben Versuche wie mit der Batterie (L) an, doch beschränkte ich mich auf die Hauptreihen.

Nachdem sich sogleich gezeigt hatte, dafs die neue Batterie leicht bis zu den gröfsten Schlagweiten geladen werden konnte, bestimmte ich zuerst ihre Capacität mittelst der Lane'schen Flasche; ich ging indefs nicht über $D = 80$, da bei zu grofsen Schlagweiten die Thermometerangaben nicht sicher genug ausfallen.

Die Mittelzahl der Ueberschläge der Lane'schen Flasche (L. F.) giebt nach zwei Reihen die folgende Tabelle an, ebenso die Capacität C von (NL), wie sie aus der Vergleichung mit Flasche A_1 folgt, deren Capacität $C_0 = 0{,}424$ ist.

	Batt. (NL)			Flasche A_1			
D	L. F.			L. F.			C
16	3,0	3,1	Mitt. 3,1	3,6	3,5	Mitt. 3,6	0,365
24	6,2	5,4	» 5,8	6,0	5,6	» 5,8	0,424
32	9,8	9,4	» 9,6	8,0	7,8	» 7,9	0,515
40	15,0	14,2	» 14,6	10,0	10,0	» 10,0	0,619
48	21,5	20,0	» 20,8	12,0	11,8	» 11,9	0,741
56	29,8	28,0	» 28,9	13,6	13,9	» 13,7	0,895
64	37,7	35,5	» 36,6	15,4	15,4	» 15,4	1,008
72	48,0	45,0	» 46,5	17,5	17,5	» 17,5	1,127
80	58,3	54,3	» 56,3	20,0	19,4	» 19,7	1,212.

Zur weitern Bestimmung der Capacität nach den Thermometerangaben stellte ich mit (NL) drei Reihen an, bei denen die Länge L des Schliefsungsbogens $14^{m},29$ betrug; in den beiden ersten Reihen bis $D = 72$ war $w' = 42{,}8$ und $w'' = 132{,}6$, in der letzten bis $D = 80$ $w' = 132{,}6$ und $w'' = 472{,}5$. Die Spiritussäule war in den beiden letzten

Reihen 27^{mm} kürzer; dessen ungeachtet gebe ich aus allen drei Reihen nur die Mittelzahlen der Erwärmungen an nach den frühern Columnen *a d b c*, um wenigstens den Gang der Zahlen anzudeuten; die Widerstände W und W_0, desgleichen die Capacität C habe ich aus jeder Reihe einzeln berechnet.

Die Mittelzahlen ϑ ϑ' ϑ'' mit Batt. (NL).

$D=$	32	40	48	56	64	72	80
a	1,73	2,21	2,92	4,00	5,50	7,54	10,13
d	1,47	1,98	2,59	3,61	5,00	6,81	—
b	1,18	1,64	2,24	3,03	4,28	5,88	8,00
c	0,70	1,02	1,42	2,00	2,60	3,52	4,80.

Die Mittelzahlen ϑ_0 ϑ'_0 ϑ''_0 mit Flasche A_1.

$D=$	32	40	48	56	64	72	80
a	5,81	8,66	11,85	14,52	17,56	20,56	24,13
d	3,95	5,93	8,11	10,35	12,82	15,01	—
b	2,45	3,62	5,09	6,62	8,27	10,01	12,03
c	1,05	1,53	2,03	2,90	3,37	4,13	5,00.

Die Widerstände W mit Batt. (NL).

$D=$	32	40	48	56	64	72	80
$W=$	307	345	394	390	463	420	—
	266	388	378	422	493	438	—
	287	413	456	443	424	474	462
Mitt.	287	382	409	418	460	444	462.

Die Widerstände W_0 mit Flasche A_1.

$D=$	32	40	48	56	64	72	80
$W_0=$	103	100	102	111	116	122	—
	91	94	94	112	116	126	—
	97	96	104	113	116	119	128
Mittel	97	97	100	112	116	122	128.

Die Capacitäten C der Batterie (NL).

$D=$	32	40	48	56	64	72	80
$C=$	0,382	0,395	0,415	0,428	0,538	0,547	—
	0,369	0,433	0,413	0,437	0,546	0,539	—
	0,370	0,445	0,468	0,446	0,483	0,590	0,639
	0,374	0,424	0,432	0,437	0,522	0,559	0,639.

Aufserdem wurden bei $D = 40$ drei Reihen mit verlängertem Schliefsungsbogen L durchgeführt, dabei aber die früher gefundenen Widerstände W_0 von A_1 benutzt.

L			W	$W - W_0$	$\frac{W-W_0}{\sqrt{L}}$
3m,90	219	214	219 = 217	144	72,9
14 ,29	387	392	401 = 393	295	78,0
18 ,39	409	426	452 = 429	326	76,0
23 ,26	505	478	469 = 484	374	77,6
33 ,33	565	586	576 = 576	450	78,0
54 ,38	717	721	752 = 730	580	78,6.

Alle Reihen mit Batt. (NL) stimmen mit den bereits angeführten der Batt. (L) überein. Dafs das Glas leitet, übt auf die Resultate keinen Einflufs aus, da die Batterie (L) ebenfalls vollständig geladen seyn mufs, wenn der Entladungsfunke über die Kugeln des Funkenmessers schlägt. Die Capacitäten wachsen hier bei den gröfsern Schlagweiten stärker heran und sprungweise; der Grund ist wohl hauptsächlich in der eingedrückten Gestalt des Flaschenbodens zu suchen, wodurch hier erst bei gröfsern D die volle Wirkung eintritt. Die Batterie (NL) wirkt übrigens etwas kräftiger als (L), hat auch etwas weniger Widerstand, denn die Pappcylinder stehen in ihr etwas näher am Glase.

Abgesehen von der leichtern Ladungsfähigkeit hat (NL) den grofsen Vorzug, dafs man die Menge der von ihr aufgenommenen Elektricitat nach den Ueberschlägen der Lane'schen Flasche bestimmen und durch Vergleichung mit A_1 ihre Capacität bestimmen kann. Die so gefundenen Zahlen stimmen mit den aus den Thermometerbeobachtungen abgeleiteten durchaus nicht überein. Die letztern werden aber wiederum durch die Beobachtungen mit der Nebenbatterie bestätigt; doch trat hier ein besonderer Umstand ein, den zu erwähnen ich nicht unterlassen mag.

Als ich bei $D = 72$, wo die Erwärmung in einem kurzen Schliefsungsbogen hinreichend grofs ist, um einen genügenden Nebenbatteriestrom zu erlangen, (NL) als Hauptbatterie nahm und ihren Schliefsungsbogen (*Hauptdraht*) ohne

Rücksicht auf $s = 5^m,72$ machte, fand ich mit der Nebenbatterie A_1 beim Maximum der Erwärmung die Länge des Nebendrahts $= 7^m,67$, nämlich

Nebendr. $=$	$5^m,85$	6,50	7,15	7,80	8,45	9,10	9,75
$\vartheta' =$	2 ,9	3,2	3,6	3,7	3,5	3,1	2,9

Entlehnt man aus den frühern Beobachtungen $s = 0^m,32$, so erhält man die Capacität von (NL) oder $C = \frac{7,67}{6,04} C_0 = 0,538$, welche Zahl mit der vorher gefundenen genügend übereinstimmt. Nachdem ich hierauf A_1 zur Haupt- und (NL) zur Nebenbatterie nahm und zur Feststellung des Maximums den Hauptdraht auf $8^m,97$ verlängert hatte, fiel das Maximum der Wärme auf eine Länge des Nebendrahts $= 10^m,92$. Das sonderbare Resultat fand sogleich seine Erklärung, als ich den Hauptdraht wieder auf $5^m,72$ verkürzte; jetzt war nicht nur die gröfste Wärme, jedoch nicht ihr Maximum, bei Nebendraht $= 5^m,85$ (weiter konnte dieser Draht nicht verkürzt werden), sondern in der Nebenbatterie liefs sich auch der starke dumpfe Ton vernehmen, der sonst immer auch bei dieser Batterie hervortrat, der aber vorher nicht gehört worden war. Bei dem längern Hauptdraht hatte sich also (NL) nicht vollständig geladen und ihre Capacität fiel demnach viel zu klein aus. Diese Thatsache ist zu beachten, damit man sich bei Versuchen mit der Nebenbatterie, natürlich nur wenn eine Batterie mit Luft angewandt wird, nicht etwa täuschen lasse.

Hierauf wurden die Beobachtungen am Galvanometer angestellt, wobei jedoch die Entfernung der Scale vom Spiegel der frühern nicht gleich war. Bezeichnet wieder φ die Ablenkung des Spiegels, d die veränderte Einstellung desselben und L. F. die früher beobachtete Zahl der Ueberschläge der Lane'schen Flasche bei den verschiedenen Ladungen, so findet man die Resultate zweier Reihen [1]) in der nachstehenden Tabelle.

1) Bei $D = 72$ und 80 wurden die Beobachtungen dreimal wiederholt.

Batt. (NL).

$D =$	24	32	40	48	56	64	72	80
$\varphi =$	4,0	6,4	9,0	12,7	17,3	22,4	27,7	34,2
	4,2	6,6	9,7	13,2	18,0	23,6	29,0	35,1
							28,0	34,6
$\Delta =$	0,7	3,1	5,7	8,9	11,0	11,0	12,5	7,1
$\frac{\varphi}{\text{L. F.}} =$	0,701	0,692	0,640	0,622	0,611	0,628	0,607	0,615.

Flasche A_1.

$D =$	24	32	40	48	56	64	72	80
$\varphi =$	4,0	5,5	6,8	8,2	9,5	10,4	11,9	13,1
	4,2	5,9	7,0	8,6	9,9	11,0	12,0	13,3
$\frac{\varphi}{\text{L. F.}} =$	0,701	0,721	0,690	0,706	0,708	0,695	0,683	0,670.

Die Ablenkung φ ist zu L. F. proportional, aber bei der Batterie (NL) fällt die Verhältnifszahl von $D = 48$ an kleiner als bei der Flasche A_1 aus; bei $D = 24$ und 32 findet noch in beiden Fällen Uebereinstimmung statt, und die Zahl unter $D = 40$ bildet den Uebergang. Bei $D = 80$ ist Δ kleiner als bei $D = 72$, wovon ich mich mehrfach überzeugt habe.

Berechnet man aus den Ablenkungen φ die Capacität von (NL) nach der Capacität von $A_1 = 0{,}424$, so findet man

$D =$	24	32	40	48	56	64	72	80
Cap. $(NL) =$	0,424	0,493	0,561	0,657	0,772	0,914	0,994	1,113.

Diese Zahlen sind etwas kleiner als die aus den Ueberschlägen der Lane'schen Flasche berechneten, da, wie schon bemerkt ist, das Verhältnifs $\frac{\varphi}{\text{L. F.}}$ bei (NL) und A_1 nicht vollkommen übereinstimmt.

Es wurde noch der Platindraht C in den Schliefsungsbogen von (NL) eingefügt; diefs gab

$D =$	40	48	56	64	72	80
$\varphi =$	8,5	12,4	17,1	22,1	27,4	34,8
$\Delta =$	6	9	14	15	18	18.

Da diese Reihe mit der zweiten vorher angeführten, als mit der an demselben Tage angestellten verglichen werden

muſs, so fällt wie bei Batterie L φ kleiner. Δ gröſser aus: nur φ bei $D = 80$ macht eine Ausnahme.

Ein um das Doppelte verlängerter Schlieſsungsbogen lieſs die Ablenkung unverändert, aber Δ wurde kleiner.

Zum Schluſs theile ich noch die Beobachtungen im Dunklen mit. Als (NL) mit der Lane'schen Flasche in Verbindung stand, und diese Batterie nach und nach stärker geladen wurde, blieb bis $D = 56$ die Luftschicht während des Ladens dunkel: während der Entladung erschienen bei $D = 16$ und 24 zwei kleine Funken in einer Flasche und von $D = 32$ an noch einer in einer zweiten Flasche. Von $D = 56$ bis 80 zeigte sich während der Ladung bisweilen etwas Lichtschimmer (leichte Blitze), während der Entladung waren wenigstens in drei Flaschen Funken, die bei $D = 72$ und 80 dumpf ertönten. Ueber $D = 80$ hinaus stieg bis 88 und 96 die Zahl der Lane'schen Ueberschläge regelmäſsig um je 10; die Luftschicht leuchtete während des Ladens etwas stärker, doch waren die Beobachtungen nicht mehr ganz sicher, weil der zum Funkenmesser führende Draht bereits Elektricität ausströmte, und man daher nicht nahe genug herantreten konnte. Als die Batterie eine vollständige Ableitung erhalten hatte, lieſs sie sich bis $D = 120$ laden, was ich nicht einmal mit der Flasche A_1 erlangte, da der Draht derselben die Elektricität noch reichlicher ausströmte [1]). War die zweite Kugel des Funkenmessers isolirt und mit der ersten verbunden, so kam bei fortwährendem Drehen der Maschine die Batterie in einen Beharrungszustand, in dem gerade so viel Elektricität ausströmte, als zugeführt wurde; in diesem Zustand schien mir die Luftschicht im Allgemeinen dunkel zu seyn. Das Glas der Flaschen hielt also sicher die ganze Ladung fest und leitete nicht wie das Glas der Batterie (L).

---

1) Wenn A_1 stark geladen war, so zeigte sich während der Entladung starker Lichtschimmer am Rande der äuſsern Belegung. Vergleiche hiermit die von Poggendorff mitgetheilten Beobachtungen, Annalen Bd. CXXXIII, S. 153.

Nach den mitgetheilten Versuchen haben wir zwei Zustände der Batterie (L) oder (NL) zu unterscheiden. Bei geringer Ladung, am reinsten bei $D = 16$, wirkt dieselbe wie eine gewöhnliche Batterie; die Ueberschläge der L. F., die Angaben des Thermometers und die Ablenkungen des Galvanometerspiegels führen auf eine gleich grofse Capacität, die etwa dreimal kleiner ist, als wenn der Zwischenraum zwischen den beiden Belegungen vollständig mit Glas ausgefüllt wäre. Denn die vier Flaschen der Batterie (NL) haben mit Belegungen auf beiden Seiten des Glases eine Capacität $= 1{,}866$, würden also bei einem etwa $1\frac{1}{2}$mal gröfsern Abstand derselben auf eine Capacität $= 1{,}244$ zurückgehen. Die Capacität von (NL) liegt bei $D = 16$ noch unter 0,400, somit folgt die obige Angabe, selbst wenn man auf den eingedrückten Boden der Flaschen besondere Rücksicht nehmen will. Der Gesammtwiderstand stimmt ebenfalls mit einer Batterie gewöhnlicher Construction von gleicher Capacität überein.

Bei gröfserer Ladung, schon von $D = 24$ an, wächst der Widerstand in (NL) schnell heran und erreicht seinen vollen Werth zwischen $D = 40$ und $D = 48$, von wo ab er nicht grade mehr zunimmt, als wie es bei einer gewöhnlichen Batterie der Fall ist. Dieser Widerstand steigert sich proportional zur Quadratwurzel aus der Länge des Schliefsungsbogens oder proportional zur Oscillationsdauer. Zu gleicher Zeit trennt sich mit der stärkern Ladung, wo nach dem herkömmlichen Ausdruck negative Elektricität von der äufsern Belegung an die Aufsenseite des Glases durch die Luft dringen kann, die durch die Ueberschläge der Lane'schen Flasche und durch die Ablenkung des Galvanometerspiegels bestimmte Capacität [1]) von der Capacität, auf welche die Berechnung aus den Thermometerbeobachtungen und die Versuche mit der Nebenbatterie führen. Es richtet sich daher an die Theorie, welche als gültig bestehen soll, die unabweisbare Forderung, dafs sie bei der

1) Diese erreicht aber doch nicht die Gröfse der Capacität, welche die auf beiden Seiten belegten Flaschen haben.

Entladung der Leydener Flasche eine vollständige Trennung zwischen dem Strom derselben zulasse, welcher die Magnetnadel ablenkt, und dem Strom, welcher die Wärme auf dem Schliefsungsbogen erzeugt, den Neben- und den Nebenbatteriestrom inducirt, Magnetismus im Eisen erregt oder zerstört. Auf dieselbe Forderung führten auch meine Versuche über die Stromtheilung[1]); denn es folgte aus ihnen, dafs die Theilung über zwei Zweige, wie sie das Galvanometer und wie sie das Thermometer angiebt, nicht aus denselben Grundformeln hergeleitet werden könne, da die Drähte für beide Stromarten zum Theil einen ganz verschiedenen Widerstand darbieten.

So unbefriedigend auch bis jetzt unsere Kenntnisse von den Molecularzuständen der Körper seyn mögen, so halte ich doch dafür, dafs nur die von Faraday zuerst aufgestellten Ansichten über die Ladung der Flasche eine solche Trennung zulassen. Die in die Batterie eingeführte Elektricität bringt die Molecüle aus ihrer Gleichgewichtslage und erzeugt zugleich einen polaren Gegensatz zwischen der innern und äufsern Belegung. Die Molecüle ordnen sich in (*NL*) zuerst nach dem Vertheilungsvermögen eines aus Glas und Luft zusammengesetzten Isolators, der gleichsam noch ein homogenes Medium bildet; später bei stärkerer Ladung[2]), wo die Luftmolecüle allein auseinander fahren würden, schliefsen sie enger an die Glaswand an und erlangen dadurch die erforderliche Consitenz, um das Vertheilungsvermögen in sich zu verstärken.

Bei der Entladung jeder Batterie kehren die Molecüle durch Schwingungen in ihre Gleichgewichtslage zurück und pflanzen dieselben Schwingungen auf die Molecüle des Schliefsungsbogens, ebenfalls unter polarer Erregung über, wo sie den eigentlichen Batteriestrom bilden; der polare

1) Pogg. Ann. Bd. CXXXIII, S. 660.

2) Die Ladung so verstanden, wie sie durch die Lane'sche Flasche bestimmt wird.

Gegensatz aber zwischen den Belegungen wirkt als elektromotorische Kraft, welche durch den Schliefsungsbogen und das während der Schwingungen schwach leitende Glas[1]) den schwachen galvanischen Strom der Batterie erzeugt.

Während nun bei einer gewöhnlichen Batterie die Schwingungskraft und die elektromotorische Kraft proportional zur Ladung wirken, somit die beiden von ihnen ausgehenden Ströme auf die gleiche Capacität zurückführen, kann bei einer Batterie wie (NL), abgesehen von dem besondern Widerstand, welchen die von der Glaswand sich lösenden Molecüle erfahren, die Kraft der Molecularablenkung sich nicht vollständig auf den Schliefsungsbogen übertragen, da an der Trennungsfläche zwischen Luft und Glas, als zwischen ungleichen Medien, gerade wie in allen andern Fällen durch eine Art Reflexion eine Schwächung der Schwingungen eintritt. Was daher die Thermometerbeobachtungen als Capacität angeben, ist nur der Theil der vorhandenen Schwingungskraft, welcher an der Gränze der beiden ungleichen Medien nicht verloren geht[2]). Ob auch die elektromotorische Kraft durch eine in den gestörten Schwingungen hervortretende entgegengesetzte Polarisation verringert wird, wie die Galvanometerbeobachtungen einen solchen Verlust andeuten, oder ob dieser Verlust auf andere Weise zu erklären ist, mag unentschieden bleiben. Auf die erstere Annahme möchten der durch den Platindraht C geschwächte galvanische Strom und die Beobachtungen v. Oettingen's[3]) führen, nach welchen der Rückstand einer positiv geladenen Batterie bei sehr langen Schliefsungsbogen auch einen negativen Ausschlag des Spiegels

1) Vielleicht genügt zum galvanischen Strom auch schon allein die Ausgleichung des polaren Gegensatzes über den Schliefsungsbogen. — Der zur Oscillationsdauer proportionale Widerstand der Batterien (L) und (NL) nach Seite 18 und 222 beweist die im Isolator (di-elektrischen Medium) vorhandenen Schwingungen der Molecüle.

2) Die Batterie (NL) war auch nach den stärksten Ladungen regelrecht entladen; ihr Residuum war nicht gröfser als in der Flasche A_1.

3) Pogg. Ann. Bd. CXV, S. 513.

giebt, denn in diesem extremen Fall könnte die Bewegung der Molecüle auch auf besondere Weise gestört seyn.

Nachtrag.

Nach der später publicirten Abhandlung von Edlund, Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 338, mufs ich natürlich meine in der Anmerkung S. 216 ausgesprochene Vermuthung über die veränderte Einstellung seines Spiegels zurücknehmen. Mein Irrthum entstand aus der Annahme, dafs das bereits 1863 von Riefs [1]) näher beschriebene Spiegelgalvanometer allgemeiner verbreitet wäre und dafs man daran wohl Abänderungen vornehmen könnte, nicht aber auf ein Instrument zurückgreifen würde, in welchem auf den Drahtwindungen befindliche Elektricität eine so bedeutende elektroskopische Wirkung auf die Stellung des Spiegels ausübt, wie sie Edlund jetzt anführt. Unter solchen Umständen geben die Brücke und der zur Erde führende Draht zwar Sicherheit, dafs kurze Zeit *nach* dem Versuche der Spiegel seine anfängliche Stellung wieder einnimmt, heben aber nicht das Bedenken, ob nicht *während* des Versuchs die durch die Windungen strömende Elektricität auf die Stellung des Spiegels einen elektroskopischen Einflufs ausübt, wodurch der Werth der beobachteten Zahlen doch zu sehr sinkt.

Um über mein Galvanometer Sicheres mitzutheilen, habe ich die drei von Edlund S. 342 angegebenen Prüfungsmittel angewandt. Für das erste verweise ich auf die Reihe S. 224 dieser Abhandlung, wo auch bei den stärksten Ladungen der Flasche A_1 die Stellung des Spiegels unverändert blieb. — Zweitens wurde der positive Conductor der Holtz'schen Maschine durch $3^m,5$ isolirten Kupferdraht mit dem einen Ende des Galvanometers, der negative durch $4^m,8$ Kupferdraht mit dem andern Ende verbunden; die den erstern Draht unterbrechenden Kugeln standen 10^{mm} auseinander und auf beiden Conductoren der Maschine lag die ihr beigegebene Röhrenflasche. Die beiden Rollen des Galvanometers waren durch $0^m,6$ isolirten doch nicht umkleide-

1) Pogg. Ann. Bd. CXX, S. 549.

ten Kupferdraht so verbunden, dafs der Strom durch beide hinter einander in gleicher Richtung flofs. Nachdem der den Spiegel um 5 bis 6 Scalentheile ablenkende Strom hinreichend lange Zeit durch das Galvanometer gegangen war, kehrte beim Stillstand der Scheibe der Spiegel in seine anfängliche Stellung zurück. — Zur dritten Prüfung wurden der zum negativen Conductor führende Draht und die den andern Draht unterbrechenden Kugeln beseitigt. Während die Scheibe rotirte, bemerkte ich durch das Fernrohr keine Schwankung des Spiegels, wohl aber konnte ich, als ich hierauf zum Galvanometer ging, aus dem die Rollen verbindenden Draht mit dem Knöchel reichliche Funken ziehen.

Auch über die völlige Uebereinstimmung unserer theoretischen Ansichten mufs ich nach der letzten Abhandlung Edlund's meine Angabe wenigstens beschränken; zunächst ist es mir nur undeutlich, wie nach den spätern Annahmen die frühern Formeln $x+y$ und $x-y$ ihre volle Gültigkeit behalten können. Doch gehört diefs jetzt nicht zur Sache.

IV. *Ueber die Verbindungen des Alkohols mit Wasser; von D. Mendelejeff.*

(Schlufs von S. 141.)

Correctionen beim Wägen. Die Wage, die zu meinen Untersuchungen diente, ist von Salleron in Paris verfertigt. Sie zeichnet sich bei grofser Einfachheit durch grofse Empfindlichkeit und Beständigkeit aus. Die Schalen hängen an Haken, nicht auf Prismen. Bei einer Belastung von 100 bis 200 Gr. auf jeder Schale gaben sie bei einem Uebergewicht von 0,0005 einen Ausschlag von 2 Theilungen. Bei einer Belastung unter 100 Gr. giebt 1 Mgr. Uebergewicht einen Ausschlag von 5 Theilungen; darnach war bei Wägungen meiner Apparate die Empfindlichkeit der

Wage gleich 0,1 Milligr. zu setzen. Bei wiederholten Wägungen ein und desselben Gegenstandes erhielt ich nach Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum nie gröfsere Differenzen als 0,0002. Durch Beobachtung der Schwingungen hätte ich die Genauigkeit noch weiter treiben können; ich that es aber nicht, da bei allen andern Bestimmungen (des Volumens und der Temperaturen) Fehler zugelassen waren, die wenigstens 0,1 Mgr. entsprechen, und aufserdem wiederholte Wägungen häufig um 0,1 Mgr. differiren.

Die Gewichtsstücke waren von Salleron verfertigt und sorgfältig regulirt. Sie waren aus Messing; das spec. Gewicht der Platingewichte wurde der Bequemlichkeit wegen zu 20 gesetzt. Durch Division des Gewichts durch das spec. Gewicht erhielt man den *Luftwerth der Gewichtsstücke.* Mit Berücksichtigung des spec. Gewichtes wurden von mir die Gewichtsstücke unter einander verglichen und genau regulirt oder durch Berechnung reducirt. Als ich nach drei Jahren diese Bestimmung wiederholte, erwies sich das Gewicht derselben als unverändert; dadurch überzeugte ich mich, dafs in den Gewichtsstücken keine Fehlerquelle lag.

Bei allen Gewichtsbestimmungen wurde als Gränze der Genauigkeit 0,1 Mgr. gesetzt. Das Wägen geschah nach der Methode der doppelten Wägungen, und zwar nach der Methode von Borda und nach folgender andern Methode: Auf die eine Schale *A* der Wage legt man ein bestimmtes richtiges Gewicht (z. B. 100 Gr.), das gröfser ist als der zu wägende Gegenstand. und bringt die Wage durch Gewichtsstücke auf der andern Schale (*B*) genau ins Gleichgewicht. Beim Wägen stellt man den Gegenstand auf die Schale *A* und legt so viele richtige Gewichtsstücke hinzu, bis dieselbe dem Gewichte (100 Gr.) auf der Schale *B* das Gleichgewicht hält. Alsdann ist das Gewicht des Gegenstandes gleich dem Gewichte *B*, weniger dem Gewichte der Gewichtsstücke auf der Schale *A*. Diese Methode bietet mehrere Vortheile vor der Borda'schen, indessen habe ich bei den Wägungen nach derselben einige Unregelmäfsig-

keiten bemerkt, die mich veranlafsten sie aufzugeben, und mich der Methode von Borda zugewendet, die mehr Garantie für Genauigkeit bietet.

Bei den Wägungen wurde genau beobachtet, dafs die Temperatur des Apparates von derjenigen der Wage um nicht mehr als 0,5° C. differirte. Die Milligramme wurden vermittelst des Hakens (Reiters) bestimmt, die zehntel Mgr. wurde nach den Schwingungen des Zeigers vermittelst eines Fernrohrs abgelesen.

Alle Wägungen müssen auf den luftleeren Raum reducirt werden. Dazu mufs man das Gewicht eines CC. Luft während der Wägung kennen. Es dienen dazu die Formeln:

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - \frac{1}{2}QR}{760}$$

oder

$$e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H}{760} - \frac{9}{5}Z,$$

wo α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bei constantem Druck und Z das Gewicht des Wasserdampfes in einem CC. Luft bedeutet. Wenn der zu wägende Gegenstand weniger als 100 CC. beträgt, wie bei meinen Versuchen, so ist es, innerhalb einer Genauigkeit von 0,1 Mgr., genügend e mit einer Genauigkeit bis zur 6ten Decimale (inclusiv) zu kennen, H mit einer Genauigkeit eines halben Millimeters, R bis zu einem Millim., Q bis zu 0,05; α bis zur fünften Decimale, t bis zu 0,2° C. und Z bis zur Genauigkeit 1 Mgr. im Liter Luft. Innerhalb dieser Gränzen sind die Constanten:

$$e = 0{,}001293$$
$$\alpha = 0{,}00366$$

R bei 15° C. = 12,7, bei 19° C. = 16,4, bei 25° C. = 23,6.

Wenn das Volum des zu wägenden Gegenstandes nicht mehr als 50 CC. beträgt, so kann man Q mit genügender Genauigkeit gleich $\frac{2}{3}$ setzen, wie es aus den Untersuchungen von Regnault hervorgeht und auch von Miller anerkannt wird. Alsdann ist $e_1 = e \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H - \frac{1}{3}R}{760}$; H findet

man aus der beobachteten Barometerhöhe H, nach der Gleichung $H = H_1(1 - t \cdot 0{,}0001795)$. R ist ebenfalls von t abhängig; deshalb kann das Gewicht eines CC. Luft mit genügender Genauigkeit aus der beobachteten Temperatur und Barometerhöhe hergeleitet werden [1]).

Ich schlage hiernach eine andere Methode vor, um das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft zu bestimmen, deren ich mich zuweilen bedient habe. Wenn das wahre Gewicht P eines leichten, aber grofsen Körpers bekannt ist und wenn man sein Volum, d. h. das Volum der durch ihn verdrängten Luft kennt, so kann man aus dem scheinbaren Gewicht p dieses Körpers leicht e finden:

$$P = p + e_1\left(V - \frac{p}{n}\right),$$

wo V das Volum des Körpers und n das spec. Gewicht der Gewichtsstücke bedeutet. Demnach ist

$$e_1 = \frac{P - p}{V - \frac{p}{n}}.$$

Das wahre Gewicht findet man aus mehreren Wägungen, indem man alle Correctionen (d. h. H, Q und t) berücksichtigt. Das Gewicht in der Luft p erhält man durch directes Wägen mit einer Genauigkeit von 1 Mgr., das Volum V wird nach bekannter Art bestimmt. V und $\frac{p}{n}$ können als constant betrachtet werden. Zu meinen Bestimmungen dienten mir zwei solche Körper; die gläserne zugeschmolzene Kugel und ein vergoldeter kupferner Cylinder. Das Volum der ersteren betrug 355,08 CC., das des zweiten 406,20 CC. Die wahren Gewichte betrugen 24,9649 resp. 83,8900.

Auf solche Weise wurde jedesmal nach einer der beiden Methoden das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft be-

1) Sehr bequem und mit hinreichender Genauigkeit (wenn V nicht mehr als 50 CC. beträgt) läfst sich e nach folgender Gleichung berechnen:

$$e_1 = 0{,}001209 - 0{,}0000048\,(t - 10) + 0{,}0000016\,(H - 740).$$

stimmt. Das wahre Gewicht wurde jedesmal gefunden nach der Gleichung:

$$P = p + e_1(V + V_1 - V_2),$$

wo V den Luftwerth des leeren Apparates, V_1 das Volum der Flüssigkeit beim Wägen und V_2 das Volum der Gewichtsstücke bedeutet. Um V_1 zu bestimmen, mufs man das Volum des Gefäfses kennen, ferner die Temperatur bei der Beobachtung des Volumens (T) und beim Wägen (t), und den Ausdehnungscoëfficienten der zu wägenden Flüssigkeit. Alle diese Gröfsen ist es genügend annähernd zu kennen, und für letztere Gröfse nahm ich (zu meinen Bestimmungen der spec. Gewichte der Mischungen von Alkohol mit Wasser) das Mittel aus den Zahlen von Gilpin und Kopp:

Stärke des Alkohols in Gewichtsproc.	Mittlerer ungefährer Ausdehnungscoëfficient K.
100	0,00106
90	0,00105
80	0,00096
70	0,00094
60	0,00089
50	0,00083
40	0,00074
30	0,00058

Bezeichnen wir diesen Coëfficienten mit k und das Volum des Gefäfses während der Bestimmung des Volums der Flüssigkeit mit v (dieses v wurde jedesmal für die Bestimmung des spec. Gewichtes nach der Formel XVI bestimmt), so ist:

$$V_1 = v[1 + (t - T)k].$$

Wenn die Beobachtungstemperatur bedeutend von der beim Wägen abwich (z. B. um 20 bis 30° C.), so war V_1 bedeutend von v verschieden. Bei Vernachlässigung dieser Differenz wäre ein erheblicher Fehler in den spec. Gewichten entstanden.

Die Correction der Temperaturen, die durch das Thermometer angezeigt werden, ist eins der wichtigsten Erfordernisse bei genauen physikalischen Untersuchungen. Die Thermometer meiner Apparate wurden mit einem Normalthermometer verglichen. Mein Normalthermometer ist von Geifsler verfertigt; es ist in gleiche Gradtheile getheilt; jeder Grad hat eine Länge von 3,3 Mm. und ist in Zehntel getheilt. Dasselbe wurde von mir nach der etwas abgeänderten Gay-Lussac'schen Methode nochmals calibrirt. Eine Bestimmung im Jahre 1859 ergab den 0 Punkt bei + 0,08 und den Siedepunkt bei 100,103; die Correctionen betrugen damals bei 0° C. — 0,080, bei 5° C. — 0,073, bei 10° — 0,066, bei 15° — 0,059, bei 20° — 0,050 etc. Im Jahre 1864 war der 0 Punkt bei + 0,500, die Correctionen daher bei 0° C. — 0,500, bei 5° — 0,493, bei 10° — 0,486 etc. Es erwies sich hieraus, dafs die Correction für das Caliber nirgends 0,04° C. überstieg, und dafs die Hauptcorrection durch die Veränderung des Nullpunktes verursacht war.

Der Nullpunkt meines Normalthermometers stand im Jahre 1859 bei + 0,08, stieg allmählig bis zum Jahre 1862 auf 0,5°, wo er bis jetzt constant geblieben ist.

Die Stellung der Thermometer wurde immer mit dem Fernrohr beobachtet, und der Faden des Fernrohrs auf $\frac{1}{3}$ der Höhe des Meniskus von dem obersten Punkte eingestellt. Man kann so die Temperatur mit einer Genauigkeit von 0,005° ablesen. Die Apparate wurden immer so tief als möglich in das Bad getaucht; für die über dem Bade hervorragende Quecksilbersäule des Thermometers wurde stets eine Correction gemacht nach dem bekannten Ausdruck $T + n(T - t)$ 0,000153, wo n die Zahl der Grade bedeutet, welche die Quecksilbersäule über dem Bade einnimmt, T die Temperatur des Thermometers, t die mittlere Temperatur der hervorragenden Quecksilbersäule und 0,000153 den scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers.

Mit Hülfe dieser Correctionen und der Constanten für die Apparate wurden nun alle später angeführten spec. Ge-

wichte bestimmt. Alle Operationen dazu resumiren sich in den zwei Hauptbestimmungen: des Volumens bei der gegebenen Temperatur und des Gewichtes. Das Volum wird bestimmt aus folgenden Beobachtungen: 1) dem Stande des Meniskus in dem (oder den zwei) Röhrchen, 2) der Höhe des Meniskus, 3) der Temperatur der Flüssigkeit (und des Bades), 4) der Temperatur der Luft in der Mitte des Thermometers. Dazu kommen die vorher bestimmten Constanten des Apparates. Das wahre Gewicht wird gefunden durch folgende Operationen: 5) Tarirung des Apparates durch ein Gegengewicht, 6) Beobachtung der Temperatur beim Wägen, 7) Ersetzung des Apparates durch Gewichtsstücke, 8) Bestimmung der Barometerhöhe.

Durch Division des wahren Gewichts der Flüssigkeit durch das wahre Volum erhält man das spec. Gewicht $S = \frac{P}{V}$ derselben bei der Temperatur, bei welcher das Volum beobachtet wurde, bezogen auf Wasser bei 4° C.

Und so sind alle meine Beobachtungen corrigirt in Bezug auf die Ausdehnung des Glases, die Ungenauigkeit der Thermometer, die Veränderungen des Volumens der Flüssigkeit, die Höhe des Meniskus, die Ungenauigkeit der Waage und der Gewichte und auf den luftleeren Raum; bezogen sind sie auf Wasser bei der gröfsten Dichte.

Ich erwähne hier noch einige Fehlerquellen beim Bestimmen des spec. Gewichtes, deren Gröfse ich zu bestimmen suchte. Da die in dem Röhrchen befindliche Flüssigkeit nicht ganz in das Bad getaucht ist, so hat sie eine andere Temperatur als die Hauptmenge derselben. Die hieraus entspringende Ungenauigkeit berechnet sich nach der Formel

$$x = S \frac{W}{V} (t - T) (k - \alpha)$$

W = Volum des Röhrchens, α Ausdehnungscoëfficient des Gefäfses, k Ausdehnungscoëfficient der Flüssigkeit. Bei der allerungünstigsten Bedienung (wenn die Temperaturdifferenz 20° beträgt) im Maximum zu 0,000005, durchschnittlich zu

0,000002. Ich habe auch diese äufserst geringe Correctur für jeden meiner Apparate berechnet und bei den spec. Gewichten in Anschlag gebracht.

Eine andere Fehlerquelle entspringt aus der Verdichtung der Flüssigkeit an den Wänden des Apparates und an der freien Oberfläche. Diese Verdichtung glauben einige Forscher, wie Arthur und Bedet, daraus nachweisen zu können, dafs nach ihren Untersuchungen die Capillaritätserscheinungen nicht ganz dem Gesetze entsprechen. Von mir ausgeführte Untersuchungen [1]) über die Capillarität haben diese Ungesetzmäfsigkeit nicht ergeben. Es fragt sich, ob diese theoretisch nothwendige Verdichtung mefsbar ist oder nicht. Ersteres wird unter Andern von Gustav Rose behauptet [2]). Bestimmungen des spec. Gewichtes in verschiedenen Apparaten konnten vielleicht diese Frage entscheiden. Je gröfser bei den Apparaten der Unterschied zwischen dem Volum und der innern Oberfläche beträgt, um so mehr müssen auch die spec. Gewichte verschieden seyn. Um darüber Aufschlufs zu erhalten, verglich ich diejenigen meiner Bestimmungen, wo verschiedene Apparate zur Bestimmung derselben Flüssigkeit angewandt waren. Für jeden meiner Apparate wurde das Verhältnifs $\frac{O}{V}$, der Oberfläche zum Volum, festgestellt; es war für den Apparat $A = 2{,}1$, für $C = 3{,}2$, für $E = 1{,}8$. Für jede zwei zusammengehörigen Bestimmungen des spec. Gewichtes wurde die Differenz bestimmt. Aus 42 solcher Bestimmungen ergab sich, dafs die Verdichtung an der Oberfläche der Apparate nur äufserst gering ist und dafs der Einflufs, den dieselbe auf die spec. Gewichte des Alkohols ausübt, nicht mehr als $+0{,}000002$ betragen kann, also weit aufserhalb der Beobachtung liegt.

Die nach den beschriebenen Methoden erhaltenen specifischen Gewichte enthalten Fehler, deren Gröfse zu bestimmen ist. Der Fehler beim Wägen beträgt im Maximum

1) Russische Zeitschrift für Chemie von Sokoloff und Engelhardt 1860.
2) Pogg. Ann. Bd. LXXIII, S. 1, Bd. LXXV, S. 403.

nicht mehr als 0,0003 Gr., weil ich bei den vielen Wägungen nie eine gröfsere Differenz erhalten habe: der mittlere Fehler kann nicht höher als 0,0001 angenommen werden. Der Fehler beim Ablesen des Volums kann im Maximum nicht mehr als 0,2 Theilungen des Röhrchens betragen; der mittlere Fehler kann nicht mehr als 0,07 seyn, da die Zehntel der Theilungen ganz deutlich durch das Fernrohr zu erkennen sind.

Der Fehler in der Temperatur ist bei den verschiedenen Bestimmungen verschieden. In constanten Bädern, z. B. bei 0° C. und gegen 15° C., beträgt derselbe im Maximum nicht mehr als 0,02° C., im Mittel nicht mehr als 0,01°; für Temperaturen von gegen 10° und 30° C. kann derselbe kaum gröfser als 0,05° C. seyn.

Die Veränderung des spec. Gewichts mit der Temperatur kann man für 30 bis 60 procentigen Alkohol im Mittel zu 0,00075 setzen, für 60 bis 100 Proc. (nach Gewicht) zu 0,00083. Nach diesen Gröfsen berechnen sich nach Formel IX für die drei Apparate *C*, *D*, *E* (mit denen fast alle Bestimmungen ausgeführt wurden) die gröfsten und die mittleren Fehler in den spec. Gewichten der Alkohole bei 0° C. und 15° C.

	Apparat *C*. Fehler in den spec. Gew. im Maximum	im Mittel
für Alkohol 30 — 60 Proc. Gehalt	0,000079	0,000029
» » 60 — 100 » »	0,000078	0,000028.

	Apparat *D*. Fehler in den spec. Gew. im Maximum	im Mittel
für Alkohol 30 — 60 Proc. Gehalt	0,000045	0,000018
» » 60 — 100 » »	0,000046	0,000018.

	Apparat *E*. Fehler in den spec. Gew. im Maximum	im Mittel
für Alkohol 30 — 60 Proc. Gehalt	0,000034	0,000014
» » 60 — 100 Proc. Gehalt	0,000035	0,000014.

Ein zweites Mittel, die mittleren Fehler zu bestimmen, ist die Vergleichung der erhaltenen Resultate. Fast alle meine Bestimmungen sind zweimal mit zwei verschiedenen Apparaten gemacht worden. Mit Berücksichtigung aller Correctionen habe ich in dem spec. Gewichte *nie* einen gröfsern Unterschied als 0,00008 erhalten; *meistens* fand die Differenz erst in der sechsten Decimale statt. Das spec. Gewicht des absoluten Alkohols ist das Mittel aus vier Bestimmungen, die nicht mehr als um 0,000018 differirten. Diese Uebereinstimmung der Resultate, so wie der Umstand, dafs die beobachteten Differenzen weit innerhalb der Gränzen der *gröfsten* berechneten Fehler liegen, kann als ein Beweis dienen für den Grad der Genauigkeit der so erhaltenen Resultate.

Dritter Theil.

Ueber den absoluten Alkohol.

Wenn man die verschiedenen Beobachtungen über den absoluten Alkohol vergleicht, so ergeben sich bedeutende Differenzen in denselben.

Lowitz erhielt durch wiederholte Destillation über geglühte Pottasche Alkohol vom spec. Gewicht 0,791 bei $\frac{16°}{16°}$ R., was einem spec. Gewicht von 0,7899 $\frac{20°}{4°}$ C. entspricht [1]).

Saussure erhielt durch Destillation über Chlorcalcium und Alkohol vom spec. Gewicht 0,792 bei $\frac{16°}{16°}$ R. = 0,7909 bei $\frac{20°}{4°}$ C.

Die Resultate von Meifsner $\left(0{,}791\ \frac{20°}{20°}\text{C.} = 0{,}7899\ \frac{20°}{24°}\text{C.}\right)$, Richter $\left(0{,}792\ \frac{20°}{20°}\text{ C.} = 0{,}7909\ \frac{20°}{4°}\text{ C.}\right)$ und Gay-Lussac

1) Alle spec. Gewichte des absoluten Alkohols habe ich auf 20° C. bezogen, wobei Wasser bei 4° C. gleich 1 gesetzt ist. Wenn das spec. Gewicht bei $t°$ bestimmt war, so ergiebt sich dasselbe bei 20° C. nach der Formel $D + (20 - t)\,0{,}000846$, wo 0,000846 die Veränderung des spec. Gewichtes für einen Grad Celsius bedeutet, wie es die Bestimmungen von Kopp, die fast ganz genau sind, ergeben.

$\left(0{,}7940\ \frac{15°}{4°}\ \text{C.} = 0{,}7898\ \frac{20°}{4°}\ \text{C.}\right)$ stimmen mit denen von Lowitz ziemlich überein, obgleich sie zum Entwässern nicht Pottasche, sondern Chlorcalcium und gebrannten Kalk gebrauchten.

Andere Zahlen wurden von Gouvenain und Delezennes erhalten, und zwar erhielt Gouvenain ein spec. Gewicht von 0,79364 bei $\frac{16°}{10°}$ R. = 0,79325 bei $\frac{20°}{4°}$ C., oder mit der Correction für die Luft 0,79348 $\frac{20°}{4°}$ C. und Delezennes ein spec. Gewicht von 0,79370 $\frac{20°}{0°}$ = 0,79361 $\frac{20°}{4°}$ C.

Gmelin bestimmte das spec. Gewicht des ihm von Munke bereiteten Alkohols zu 0,8062 bei $\frac{0°}{4°}$ C., was nach seinen Bestimmungen der Ausdehnung des absoluten Alkohols einem spec. Gewicht von 0,7893 $\frac{20°}{4°}$ C. entspricht, oder wie es nöthig zu seyn scheint, mit Anbringung der Correction für die Luft = 0,7895 $\frac{20°}{4°}$ C.

Pierre erhielt für absoluten Alkohol das spec. Gewicht zu 0,81508 bei $\frac{0°}{4°}$ C. = 0,79777 $\frac{20°}{4°}$ C., wenn man die von ihm gegebene Ausdehnung des Alkohols benutzt. Diese Zahl weicht von allen übrigen bedeutend ab.

Kopp bestimmte das spec. Gewicht zu 0,80950 bei $\frac{0°}{0°}$ C., entsprechend 0,79277 $\frac{20°}{4°}$ C., nach seinen Angaben über die Ausdehnung des absoluten Alkohols und mit Berücksichtigung der Correction für die Luft.

Die Untersuchungen von Fownes und Drinkwater ergeben sehr übereinstimmend 0,7938 bei $\frac{60°}{60°}$ F. = 0,78959 $\frac{20°}{4°}$ C. und 0,793811 $\frac{60°}{60°}$ F. = 0,78958 $\frac{20°}{4°}$ C. nach der Ausdehnung des Alkohols von Kopp.

Pouillet bestimmte übereinstimmend mit Gay-Lussac zu 0,7947 bei $\frac{15°}{15°}$ C. = 0,7898 $\frac{20°}{4°}$ C. Baumhauer erhielt

0,79407 und 0,79415 bei $\frac{15°}{4°}$ C.; das Mittel 0,7941 entspricht nach seiner Ausdehnung 0,7899 bei $\frac{20°}{4°}$ C.

Wir ersehen hieraus, dafs selbst die besten Bestimmungen Differenzen aufweisen, die die Lage des Maximums der Contraction bedeutend beeinflussen. Es folgte daraus die Nothwendigkeit das spec. Gewicht des absoluten Alkohols nochmals zu bestimmen.

Zu meinen Untersuchungen diente nur Kornbranntwein; es wurden davon 15 Wedro[1]) von 71 Proc. Gehalt in Angriff genommen. Zur Entfernung von Säuren und Aether wurde er zuerst mit Kalk und Aetznatron destillirt; die ersten 10 Wedro wurden davon aufgefangen, einige Tage mit frisch ausgeglühten Kohlen stehen gelassen und in einem Dampfbade mit einem Dephlegmator destillirt. Man erhielt 6 Wedro von einer Stärke von 90 bis 80 Gewichtsprocenten. Aus der ersten und letzten Portion des Destillats wurde getrennt absoluter Alkohol dargestellt und dasselbe spec. Gewicht erhalten; dadurch überzeugte ich mich, dafs durch Kohle dem Alkohol alle höher siedenden Producte entzogen werden.

Der mit Kohle behandelte Alkohol wurde viermal mit je einem Stück gebrannten Kalk im Dampfbade destillirt. Ich nahm gebrannten Kalk, da vorläufige Versuche ergeben, dafs er geglühter Pottasche und Chlorcalcium vorzuziehen ist. Von der letzten Destillation wurden getrennt acht Portionen zu je $\frac{1}{3}$ Wedro aufgefangen. In der dritten Portion zeigte das Alkoholometer von Greiner 100,3 Proc. an. Ich bestimmte nun mit meinem Apparate und mit Anwendung aller Correctionen das spec. Gewicht dieser 8 Fractionen. Es ergab sich dasselbe von 0,79240 bis 0,78985 bei $\frac{20°}{4°}$ C. Zu allen spätern Untersuchungen wurden die 6. 7. und 8. Portion verwandt, die das niedrigste spec. Gewicht zeigten.

1) Ein Wedro = 12,3 Liter.

Zur definitiven Entwässerung des Alkohols wurden verschiedene Mittel versucht. Zuerst mufs ich jedoch auf einige Umstände aufmerksam machen, die einen bedeutenden Einflufs darauf ausüben und aus welchen sich manche Abweichungen verschiedener Beobachtungen in dem spec. Gewichte des absoluten Alkohols herleiten lassen.

Zuerst beobachtete ich, dafs bei der Destillation starken Alkohols mit gebranntem Kalk die ersten Portionen ein höheres spec. Gewicht zeigen als die folgenden. Es mufs diefs wohl daraus erklärt werden, dafs die ersten Portionen alle Feuchtigkeit der Apparate enthalten. Auch bei Destillation von starkem Alkohol ohne Kalk in einem ganz hermetisch schliefsenden Apparate sind die ersten Portionen schwächer als die folgenden. Wie ich später gefunden, ist dieses schon von Semmering[1]) beobachtet worden. Er fand, dafs bei Destillation von Alkohol, der weniger als $2\frac{1}{2}$ Proc. Wasser enthält, zuerst $97\frac{1}{2}$ Proc. Alkohol und darnach immer stärkerer überdestillirt. In neuerer Zeit ist das auch für Mischungen von Alkohol mit Schwefelwasserstoff beobachtet worden; im Allgemeinen scheint es, dafs bei einem gewissen Verhältnisse die ersten Portionen die höher siedende Flüssigkeit enthalten.

Es ergab sich mir daraus die Regel, dafs das Destillat von absolutem Alkohol in Fractionen aufzufangen und das spec. Gewicht derselben einzeln zu bestimmen ist. Es ist nicht zu bezweifeln, dafs viele Abweichungen in den Angaben über das spec. Gewicht des absoluten Alkohols daraus hervorgingen, dafs man nicht die verschiedenen Fractionen unterschied, und dafs man meistens die ersten Fractionen, die am wenigsten wasserfrei waren, zur Untersuchung anwandte.

Ein anderer Umstand, der das spec. Gewicht des absoluten Alkohols beeinflufst, besteht in der Absorption von Feuchtigkeit und Luft; ich bemerkte diefs, als ich zur nochmaligen Bestimmung des spec. Gewichtes von Alkohol den-

1) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler Th. I, Art. Absorption, S. 51.

selben aus meinem Apparate in einen andern überfüllte, und ein höheres Gewicht fand. Durch Schütteln eines Alkohols vom spec. Gewicht 0,78975 bei $\frac{20°}{4°}$ C. in einem Kolben während einer halben Stunde bei Ausschlufs aller Feuchtigkeit, erhöhte sich das spec. Gewicht desselben auf 0,78997 bei $\frac{20°}{4°}$ C. Nach den Untersuchungen von Bunsen [1]) kann man berechnen, dafs 100 Volume absoluten Alkohols bei 15° C. und einer Barometerhöhe von 760^{mm} 10,1 Volume Stickstoff und 6,3 Volume Sauerstoff absorbiren. Man erkennt die Absorption von Luft in wasserfreiem Alkohol daran, dafs beim Mischen desselben mit dem gleichen Volum frisch ausgekochten Wassers sich viele Gasbläschen in der Flüssigkeit ausscheiden; wenn der Alkohol frisch ausgekocht ist, findet beim Mischen gar keine oder nur sehr geringe Gasausscheidung statt.

Von allen frühern Beobachtern hat Drinkwater allein, nach der Beschreibung der Untersuchungen zu urtheilen, den Einfluſs der Feuchtigkeit der Luft berücksichtigt; die Absorption von Luft wurde von allen übersehen.

Diese beobachtete Absorption von Feuchtigkeit und Luft veranlafste bei allen weitern Untersuchungen zu folgenden Vorsichtsmaafsregeln:

Es wurde jedesmal zu den Beobachtungen eines Tages neuer absoluter Alkohol dargestellt. Die kurze Zeit bis zum Gebrauche wurde derselbe in, bis zum Halse gefüllten und mit eingeschliffenem Stöpsel verschlossenen, Kolben oder Flaschen unter einer Glocke über gebranntem Kalk aufbewahrt. Bei der geringen Oberfläche ist die Absorption von Luft in der kurzen Zeit von einigen Stunden ganz unbedeutend. Um alle Luft zu entfernen, wurde anfangs der Alkohol in dem Kolben nochmals aufgekocht. Später fand ich, dafs bei geringer Kühlung, selbst bei raschem Destilliren, das Destillat keine Luft absorbirt. Von der Abwesen-

1) Bunsen, Gasometrische Methoden S. 298.

heit von Luft überzeugte ich mich immer dadurch, dafs ich einen Theil des erhaltenen Alkohols mit Wasser mischte.

Alle Ueberfüllungen des Alkohols müssen sehr vorsichtig bewerkstelligt werden, bei Ausschlufs aller Feuchtigkeit und Vermeidung der Bildung von Tropfen. Bei allen Ueberfüllungen, z. B. in dem Apparat zum Bestimmen der spec. Gewichte, verfuhr man folgendermaafsen. Das den Alkohol enthaltende Gefäfs wurde rasch mit einem doppeltdurchbohrten trocknen Korkstöpsel geschlossen, in welchem sich eine Chlorcalciumröhre befand. Durch das andere Loch ging bis auf den Boden der längere Schenkel einer Heberröhre, deren kürzeres Ende in eines der Röhrchen des Apparates eingeschliffen war. Das andere Röhrchen des gehörig getrockneten Apparates war mit einem Chlorcalciumrohre verbunden. Die Hauptröhre ist so gebogen, dafs der an ihm sich befindende Apparat eine horizontale Stellung hat. Zum Füllen des Apparates bläst man durch das im Korkstöpsel des Gefäfses befindliche Chlorcalciumrohr; die Flüssigkeit fliefst dann durch die Heberröhre in den Apparat, der so gestellt ist, dafs sich keine Tropfen bilden und die später einfliefsende Flüssigkeit sich unter der Oberfläche der schon darin befindlichen ergiefst.

Bei der Destillation von absolutem Alkohol über Kalk mufs alle Feuchtigkeit so viel als möglich ausgeschlossen werden. Der den Alkohol enthaltende Kolben wurde mit einem am obern Ende mit Paraffin getränkten Korkstöpsel geschlossen, durch welchen das obere gebogene Ende der innern Röhre eines Liebig'schen Kühlers ging. Das untere Ende derselben war ebenfalls gebogen und ging durch einen Kork in die Vorlagen. Als Vorlagen dienten Fläschchen von gegen 130 CC. Inhalt, die alle zu denselben Korken pafsten und so leicht gewechselt werden konnten. Um Ausgang für die Luft zu gestatten, befindet sich in dem Stöpsel noch eine Chlorcalciumröhre.

Zum Ueberdestilliren des Alkohols vom Kalk wurde der Kolben im Wasserbade erhitzt. Wie schon Drinkwater beobachtet, darf hierbei die Temperatur des Bodens nicht

mehr als 83° bis 85° C. betragen, da sonst weniger absoluter Alkohol erhalten wird.

Zur vollständigen Entwässerung von Alkohol wurden verschiedene Mittel versucht:

Geglühte *Pottasche* eignet sich anfangs zur Entwässerung sehr gut; für stärkern Alkohol dagegen als 99gradigen ist sie wenig zuverlässig. Ich konnte damit auf keine Weise ein niedrigeres specifisches Gewicht erhalten als 0,78970 bei $\frac{20°}{4°}$ C. Dasselbe geht auch aus den Beobachtungen von Lowitz hervor.

Ebenso verhält sich *Chlorcalcium*. Das niedrigste spec. Gewicht, das ich damit erhielt, war 0,78960 bei $\frac{20°}{4°}$ C. Dumas und Boullay[1]) geben an mit Chlorcalcium ein spec. Gewicht von 0,7915 bei 18° C. erhalten zu haben, was (wenn Wasser ebenfalls bei 18° C. = 1 gesetzt war) 0,7890 bei $\frac{20°}{4°}$ C. entspricht. Doch mufs bemerkt werden, dafs bei ihnen alle anderen spec. Gewichte nur mit drei Decimalen angeführt sind, und es unbekannt ist, bei welcher Temperatur sie Wasser = 1 setzten.

Geglühter *Kupfervitriol* ergab als niedrigstes spec. Gewicht 0,78961 bei $\frac{20°}{4°}$ C. Berthelot und St.-Gilles[2]) empfehlen zur Entwässerung von Alkohol *Baryumoxyd*. Sie beobachteten, dafs absoluter Alkohol durch Baryumoxyd gelb gefärbt wird. Ich liefs Alkohol vom spec. Gewicht 0,7896 über Baryumoxyd einen Tag stehen; er färbte sich orangegelb und die einzelnen Fractionen ergaben folgende spec. Gewichte:

1) *Dumas et Boullay. Ann. de Chim. et de Phys. T. XXXVI, p.* 297.

2) *Annales de Chim. et de Phys.* 1862, *T.* 45 u. 46.

1.	Fraction	0,78965 bei	$\frac{20°}{4°}$ C.
2.	»	0,78953 »	»
3.	»	0,789472 »	»
4.	»	0,789460 »	»
5.	»	0,789453 »	»
6.	»	0,789458 »	»

Wenn Alkohol mit Baryumoxyd mehrere Wochen lang in Berührung bleibt, so erhält man etwas höhere spec. Gewichte. Durch Destillation mit gebranntem Kalk erhält man dieselben Resultate, man bedarf davon jedoch viel mehr als Baryumoxyd. Von letzterem genügen 200 Gr. auf 1 Liter Alkohol vom spec. Gewicht 0,790 bei $\frac{20°}{4°}$ C.

Ich versuchte noch zur Entwässerung *Natriumamalgam*. Dasselbe entwickelt noch aus Alkohol von 0,790 Wasserstoff, während absoluter Alkohol nicht angegriffen wird. Ich erhielt damit aus 97,5 Proc. Alkohol ein Destillat vom spec. Gewicht 0,78974 bei $\frac{20°}{4°}$ C. Das Natriumamalgam eignet sich daher um rasch sehr starken Alkohol zu erhalten. Doch geht beim Destilliren etwas Quecksilber über und das Destillat zeigt eine schwach alkalische Reaction und enthält etwas Natron.

Am geeignetsten zur Entwässerung von Alkohol erwies sich mir *gebrannter Kalk*, und zwar wirkt fetter Kalk besser als magerer. Derselbe mufs frisch geglüht seyn. Die Kalkstücke müssen den Kolben so weit füllen, dafs sie die Oberfläche des Alkohols überragen. Um das Eintreten der vollständigen Entwässerung zu erkennen, wurde immer etwas Baryumoxyd hinzugefügt, und der Alkohol so lange damit stehen gelassen, bis er sich gelb färbte. Wenn man 99 Proc. Alkohol nimmt, so erhält man dasselbe Resultat, ob man 2 Tage oder 7 Monate ihn über Kalk stehen läfst. Wenn die Mischung nur 2 bis 3 Stunden gestanden hat, so mufs man vor dem Destilliren dieselbe während einer halben Stunde auf 50° bis 60° C. erwärmen. Um sicher durch *einmaliges* Destilliren absoluten Alkohol zu erhalten, mufs

derselbe kein höheres specifisches Gewicht haben als 0,792 bei $\frac{20°}{4°}$.

Ich führe hier eine Destillation an. Alkohol von 0,792 stand zwei Tage lang in einem zugekorkten Kolben, so dafs der Kalk über die Oberfläche hervorragte. Die spec. Gewichte der verschiedenen Fractionen waren:

1.	Fraction	0,78963	bei $\frac{20°}{4°}$	C. [1]
2.	»	0,78946	»	»
3.	»	0,789442	»	»
4.	»	0,789456	»	»
5.	»	0,789442	»	»
6.	»	0,789472	»	»

Wenn die Oberfläche des Alkohols höher steht als der Kalk, so erhält man etwas höhere spec. Gewichte. Alle meine Versuche zeigen, dafs wenn bei der Destillation die Temperatur des Bades nicht mehr als 83 bis 85° C. beträgt und wenn das Destillat in 6 bis 7 Fractionen getheilt wird, die ersten zwei Fractionen ein höheres spec. Gewicht haben als die folgenden; ebenso verhält es sich mit der letzten Fraction.

Aus meinen Untersuchungen folgt hiermit, dafs bei Einhaltung der beschriebenen Manipulationen und Vorsichtsmafsregeln, wenn man Alkohol nimmt, dessen spec. Gewicht nicht mehr beträgt als 0,790 bei $\frac{20°}{4°}$ C., und wenn man die erste, zweite und letzte Portion beseitigt, dafs man dann mit Sicherheit Alkohol erhält vom spec. Gewichte:

$$0{,}78944 \text{ bis } 0{,}78946 \text{ bei } \frac{20°}{4°} \text{ C.}$$

Die Differenz 0,00002 befindet sich innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler. Man erhält somit durch Destillation über Kalk und Baryumoxyd denselben Alkohol vom spec. Gewicht 0,78945 bei $\frac{20°}{4°}$ C.

1) Die spec. Gewichte waren bei *gegen* 20° C. bestimmt und wurden dann auf 20° reducirt.

Es fragt sich, ob ein solcher Alkohol wasserfrei ist und keinen andern Bestandtheil enthält. Ich habe verschiedene Versuche gemacht um dieses festzustellen. Die Reactionen mit Baryumoxyd, Zinkaethyl, Natriumamalgam erwiesen sich wenig zuverlässig. Am empfindlichsten war die Reaction von Berthelot, das Erhitzen mit einem neutralen zusammengesetzten Aether. Bei Alkohol vom spec. Gewicht 0,790 reagirte die Flüssigkeit nach vierstündigem Erhitzen auf 150 bis 200° C. deutlich sauer; bei stärkerem Alkohol ist das Resultat undeutlich.

Als entscheidendste Beweise, dafs solcher Alkohol wasserfrei und rein ist, halte ich folgende:

Es gelingt auf keine Weise durch Kalk, bei noch so langem Erwärmen und häufigem Destilliren, einen stärkeren Alkohol zu erhalten. Ferner zeigen beim Fractioniren solchen Alkohols, wenn man die erste Portion ausnimmt, alle übrigen Fractionen dasselbe spec. Gewicht. Destillirt man dagegen Alkohol vom spec. Gewicht 0,7900 bis 0,7896, so haben die ersten Portionen ein höheres spec. Gewicht als die folgenden. Als entscheidender Beweis für die Reinheit des mit Kalk erhaltenen Alkohols diente mir die Erscheinung, dafs beim Mischen desselben mit Wasser Alkohol von denselben Eigenschaften erhalten wird, wie wenn zur Mischung weniger starker Alkohol genommen wird. Diese Probe für reinen Alkohol wurde auch von Fownes angestellt. Hierauf bezügliche Versuche werden in der Folge erwähnt werden.

Es mufs bemerkt werden, dafs der mit Kalk dargestellte absolute Alkohol einen schwachen, ätherartigen Geruch hat; durch häufiges Destilliren wird derselbe immer schwächer, was nach angestellten Versuchen jedoch das spec. Gewicht des Alkohols nicht beeinflufst.

Ich habe noch den Siedepunkt des absoluten Alkohols bestimmt. Drei Bestimmungen mit allen Correctionen für Thermometer und Barometer ergaben denselben zu 78,302 — 78,300° — 78,307° C. bei einer Genauigkeit von

0,01° C. Nach Regnault ist der Siedepunkt des absoluten Alkohols bei 78,28° C.

Zur Bestimmung der Ausdehnung des absoluten Alkohols gebrauchte ich die Methode der spec. Gewichte. Da die genauesten Bestimmungen bei 0° C. und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden können, so habe ich meist nur bei diesen Temperaturen beobachtet. Es wurden vier Beobachtungsreihen mit Alkohol von verschiedener Darstellung mit verschiedenen Apparaten ausgeführt:

Apparat *E*.

1) Spec. Gewicht bei $\frac{0°}{4°}$ C. = 0,806263

» » » $\frac{19°,37}{4°}$ C. = 0,789979

» » » $\frac{27°,99}{4°}$ C. = 0,782683

Apparat *D*.

2) Spec. Gewicht bei $\frac{0°}{4°}$ C. = 0,806260

» » » $\frac{9°,89}{4°}$ C. = 0,797979

» » » $\frac{15°,06}{4°}$ C. = 0,793620

» » » $\frac{20°,01}{4°}$ C. = 0,789455

Apparat *E*.

3) Spec. Gewicht bei $\frac{0°}{4°}$ C. = 0,806250

» » » $\frac{15°,18}{4°}$ C. = 0,793521

» » » $\frac{29°,96}{4°}$ C. = 0,781013

Apparat *D*.

4) Spec. Gewicht bei $\frac{0°}{4°}$ C. = 0,806243

» » » $\frac{10°,38}{4°}$ C. = 0,797553

» » » $\frac{19°,59}{4°}$ C. = 0,789485

» » » $\frac{30°,83}{4°}$ C. = 0,780247

Durch Interpolation nach der Methode der kleinsten Quadrate, unter Berücksichtigung, dafs in der sechsten Decimale jedenfalls Fehler enthalten sind, erhält man für das spec. Gewicht absoluten Alkohols, bezogen auf Wasser bei der gröfsten Dichte, folgenden Ausdruck

$$d_t = 0{,}80625 - 0{,}0008340\,t - 0{,}00000029\,t^2.$$

Nach dieser Gleichung ergiebt sich das spec. Gewicht des absoluten Alkohols:

bei 0° = 0,80625
» 5 = 0,80207
» 10 = 0,79788
» 15 = 0,79367
» 20 = 0,78945
» 25 = 0,78522
» 30 = 0,78096.

Ich gebe hier zur Uebersicht und zum Vergleiche die Volumen des absoluten Alkohols nach anderen Beobachtern; das Volum bei 0° C. ist gleich 1 gesetzt:

	nach Gay-Lussac u. Pouillet	nach Munke	nach Kopp	nach Baumhauer	nach Mendelejeff
bei 10° C.	—	1,01044	1,01052	1,0103	1,01049
» 15 C.	1,01472	1,01586	1,01585	1,0156	1,01585
» 20 C.	—	1,02138	1,02128	1,0210	1,02128
» 30 C.	1,03094	1,03271	1,03242	1,0321	1,03238.

Innerhalb der Gränze der Genauigkeit meiner Beobachtungen (0,00005) stimmen meine Data mit denen von Kopp überein. Es war diefs um so auffallender als der Alkohol von Kopp ein anderes spec. Gewicht hatte 0,79277 bei $\frac{20°}{4°}$ C. Wie meine späteren Untersuchungen ergeben, folgt diefs daraus, dafs die Veränderung der Ausdehnung bei geringem Wassergehalte sehr gering ist.

Vierter Theil.

Ueber das Maximum der Contraction bei Mischungen von Alkohol und Wasser.

Wenn man die verschiedenen Untersuchungen über die Contraction vergleicht und den ihnen eigenen gröfsten Fehler berücksichtigt, so kommt man zu dem Schlusse, dafs das Maximum der Contraction bei Mischungen von 44 bis 49 Gewichtsprocenten Alkohol stattfindet. Darauf hin habe ich, um das Maximum der Contraction festzustellen, die Mischungen untersucht, welche 40 bis 50 Proc. absoluten Alkohols enthalten. Diese Untersuchungen bestehen in zwei Operationen: in der Bereitung der Mischungen und der Bestimmung der spec. Gewichte. Letzteres geschah nach den im zweiten Theil beschriebenen Methoden.

Zur Bereitung der Mischungen dienten mir leichte gläserne Gefäfse von 100 bis 150 CC. Volum mit eingeschliffenem hohlen Glasstöpsel. Zuerst wurde der Luftwerth und das absolute Gewicht eines jeden der drei angewandten Gefäfse bestimmt. Das zu den Mischungen angewandte Wasser war ganz rein und luftfrei; der absolute Alkohol wurde immer an demselben Tage bereitet und nur möglichst kurze Zeit aufbewahrt. Beim Ueberfüllen der Flüssigkeiten wurden die schon erwähnten Vorsichtsmaafsregeln beobachtet. Zuerst wurde in das Gefäfs die nöthige Menge Wasser gegossen, und dann das Gefäfs mit dem Wasser gewogen und die Temperatur und Barometerhöhe beobachtet; hieraus erhielt man die zur Bestimmung des wahren Gewichts des Wassers nöthigen Gröfsen. Die Wägungen und Correctionen geschahen nach der beschriebenen Weise.

Nachdem das Gefäfs mit Wasser gewogen, wurde die nöthige Menge Alkohol vorsichtig hinzugegossen, so dafs der Alkohol, ohne sich zu vermischen, über dem Wasser lagerte; sodann wurde das Gefäfs geschlossen und gewogen. Es geschah diefs, um die Erwärmung der Mischung vor dem Wägen zu vermeiden. Bei der beschriebenen Art betrug die Erwärmung, wie ein Versuch es zeigte, nicht mehr

0,5° C., was keinen Einfluſs auf die Genauigkeit der Correctionen beim Wägen ausübt. Das Volum des Wassers und des Alkohols (die man für die Correction der Wägungen kennen muſs) wird aus ihrem Gewichte und der Temperatur berechnet, welche die Gefäſse zeigten, aus denen sie übergefüllt wurden. Wenn hierbei, in Folge ungenauer Bestimmung der Volume, ein Fehler begangen wurde, so kann derselbe auf den Procentgehalt nur einen sehr geringen Einfluſs haben, weil die ganze Correction für die Luft nicht mehr als 0,008 Gewichtsprocenten entspricht.

Da das Gewicht der Mischungen von Alkohol und Wasser nie weniger als 90 Gr. betrug, so betrug der gröſste Fehler im Procentgehalt (nach Gleichung VIII, Th. I) nicht mehr als 0,0045, selbst wenn man den Fehler beim Wägen des leeren Apparates = 0,0005, und den beim Wägen des Alkohols und Wassers = 0,002 setzt. Ein solcher Fehler im Procentgehalt aber entspricht bei Alkohol von 40 bis 50 Proc., einer Differenz im spec. Gewicht von nicht mehr als 0,000010. Es ist demnach in jedem Fall der Fehler im Procentgehalt sehr gering im Verhältniſs zum Fehler im spec. Gewicht.

Nachdem das Gefäſs mit dem Wasser und Alkohol gewogen, werden beide Flüssigkeiten vorsichtig gemischt und dabei beobachtet, ob sich Gasbläschen ausscheiden oder nicht. Im ersteren Falle wurde die Mischung verworfen, da durch Absorption von Luft das Gewicht des Alkohols ansehnlich vergröſsert wird. 50 CC. Alkohol absorbiren 1 Centigramm Sauerstoff + Stickstoff, wodurch im Procentgehalt ein Fehler von 0,02 entstehen könnte. Beim Mischen wird natürlich Luft absorbirt, doch ist diese Absorption für wasserhaltigen Alkohol nur sehr gering. Nach dem Mischen der Flüssigkeiten wird das Gefäſs in schmelzenden Schnee getaucht und dann die Mischung in den Apparat zur spec. Gewichtsbestimmung übergefüllt.

Die spec. Gewichte wurden bei 0°, bei gegen 10°, gegen 20° und gegen 30° C. bestimmt. Für einige Mischungen wurden die spec. Gewichte, in den Apparaten *G* und *F*,

auch bei gegen — 15° C. und + 40° bis 50° C. bestimmt. Da diese Bestimmungen weniger vollständig waren und mit gröfsern Fehlern behaftet sind, so führe ich sie hier nicht an. Es ergab sich jedoch aus ihnen ebenfalls, dafs das Maximum der Contraction an derselben Stelle liegt wie bei den andern Temperaturen. Um mich zu überzeugen, ob bei diesen etwas lange andauernden Operationen (fünf Bestimmungen des spec. Gewichtes) keine Veränderung im spec. Gewichte der Mischung vorgeht, bestimmte ich zweimal nachträglich zum zweiten Mal das spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur; es ergab sich, dafs die beobachteten Differenzen nicht die Gränze der Beobachtungsfehler überschritten.

Ich führe hier die Zahlenwerthe an, die ich für die Temperaturen 0 bis 30° C. erhalten. Die spec. Gewichte sind alle auf Wasser bei der gröfsten Dichte bezogen.

1) Mischung von 39,890 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *D*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,949543
»	9,78	» »	0,942900
»	15,20	» »	0,939077
»	25,83	» »	0,931258.

2) Mischung von 40,137 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *E*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,949101
»	10,72	» »	0,941802
»	14,39	» »	0,939171
»	17,37	» »	0,937029
»	20,01	» »	0,935081
»	30,72	» »	0,927042.

Dieselbe Mischung in Apparat *D*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,949078
»	14,40	» »	0,939168

3) Mischung von 42,003 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *E*.

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,945620
»	10,42	» »	0,938323
»	15,01	» »	0,934970
»	20,30	» »	0,931037
»	31,20	» »	0,922656.

Dieselbe Mischung im Apparat *F*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,945631

Dieselbe Mischung im Apparat *G*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,945617
»	15,93	» »	0,934298

4) Mischung von 43,807 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *E*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,942091
»	10,33	» »	0,934883
»	15,98	» »	0,930500
»	30,05	» »	0,919643.

5) Mischung von 44,992 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *E*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,939791
»	9,78	» »	0,932720
»	15,17	» »	0,928638
»	20,30	» »	0,924715
»	30,02	» »	0,917102.

Dieselbe Mischung im Apparat *G*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,939781.

Dieselbe Mischung im Apparat *E* (wiederholt)

bei	15,23° C.	spec. Gewicht	0,928620.

6) Mischung von 45,723 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *D*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,938333
»	10,10	» »	0,930950
»	15,30	» »	0,927008
»	21,02	» »	0,922580
»	29,83	» »	0,915659.

7) Mischung von 46,170 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *E*

bei	0° C	spec. Gewicht	0,937420
»	10,32	» »	0,929871
»	14,83	» »	0,926408
»	20,10	» »	0,922321
»	29,93	» »	0,914592.

Dieselbe Mischung in demselben Apparat nach Hinzufügung von ein wenig derselben Mischung

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,937417
»	15,10	» »	0,926209.

Dieselbe Mischung im Apparat *F*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,937435.

Dieselbe Mischung im Apparat *G*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,937402.

8) Mischung von 47,9205 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *E*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,933750
»	11,01	» »	0,925548
»	15,83	» »	0,921829
»	19,93	» »	0,918611
»	30,70	» »	0,910101.

9) Mischung von 49,504 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *D*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,930451
»	9,97	» »	0,922942
»	14,93	» »	0,919095
»	20,02	» »	0,915089
»	30,09	» »	0,906768 [1])

Dieselbe Mischung im Apparat *F*.

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,930437.

Dieselbe Mischung im Apparat *G*

bei	15,02 C.	spec. Gewicht	0,919024.

1) Diese Zahl ist unsicher, da im Journal undeutlich geschrieben.

10) Mischung von 50,275 Proc. absoluten Alkohols

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,928825
»	10,12	» »	0,921137
»	15,20	» »	0,917189
»	20,08	» »	0,913320
»	30,18	» »	0,904963.

11) Mischung von 51,830 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *E*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,925482
»	10,01	» »	0,917830
»	14,80	» »	0,914083
»	21,30	» »	0,908903
»	30,69	» »	0,901243.

12) Mischung von 53,935 Proc. im Apparat *E*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,920870
»	10,20	» »	0,913008
»	14,91	» »	0,909271
»	21,23	» »	0,904183
»	30,00	» »	0,897008.

Diefs sind die experimentellen Zahlen die meiner Untersuchung über das Maximum der Contraction zu Grunde liegen. Um dieselben vergleichbar zu machen, mufs man sie auf dieselben Temperaturen reduciren, auf 0°, 10°, 15°, 20°, 30°. Da die spec. Gewichte der Mischungen von 40 bis 54 Proc. sich sehr regelmäfsig mit der Temperatur verändern, und man demnach innerhalb der Gränze der Genauigkeit die zweiten Differenzen (bei gleichen Zeitintervallen) schon als constant annehmen kann, so genügt zur Interpolation die Gleichung:

$$S_t = S_0 + at + bt^2.$$

Da man nur geringe Reductionen der spec. Gewichte vorzunehmen brauchte, weil die Beobachtungstemperaturen sehr nahe waren denen, auf welche ich die spec. Gewichte reduciren wollte, so konnte die Interpolation noch vereinfacht werden. Um zugleich nach Möglichkeit bei der Berechnung alle die Gröfsen zu vermeiden, deren Fehler ver-

schieden ist von denjenigen, welchen der Versuch ergiebt, so interpolirte ich nicht die spec. Gewichte selbst, sondern ihre Enddifferenzen für Intervalle von 1° C. Die gefundene Differenz wurde auf die mittlere Temperatur bezogen. Bei diesen Interpolationen habe ich auch meine Beobachtungen bei niedrigeren (— 15° C.) und höheren Temperaturen (40° bis 50° C.) angeführt, welche ich ihrer Unvollständigkeit wegen auf den vorhergehenden Seiten nicht aufgeführt habe. So sind z. B. für Alkohol von 42,003 Proc. folgende Daten:

für	—15°,25	spec. Gew.	95534,2	
»	0	» »	94562,3	(Mittel aus 3 Bestimmungen)
»	10,42	» »	93832,3	
»	15,47	» »	93463,4	(Mittel aus 2 Bestimmungen)
»	20,30	» »	93103,7	
»	31,20	» »	92265,6	
»	38,70	» »	91666,3	
»	50,30	» »	90706,2.	

Hierbei, wie bei allen folgenden Berechnungen ist das spec. Gewicht des Wassers = 100000 gesetzt. Hieraus folgen folgende Enddifferenzen:

bei	— 7°,6	C.	ist die Enddifferenz	=	— 64,8
»	5,2	» »	»	»	70,1
»	13,0	» »	»	»	73,0
»	17,9	» »	»	»	74,4
»	25,9	» »	»	»	76,8
»	35,0	» »	»	»	79,9
»	44,5	» »	»	»	82,8.

Die Veränderung dieser Differenzen wird innerhalb der Genauigkeit der Beobachtungen durch die Gleichung einer Geraden ausgedrückt $a + bp$; deshalb begnügte ich mich bei der Interpolation mit zwei Gliedern. Diese wie auch alle folgenden Interpolationen geschahen nach der Methode der kleinsten Quadrate nach den Abänderungen von Tschebychef. *Mémoires de l'Académie Imp. des sciences de St. Pétersbourg VII. série, T. J, No.* 15, 1859.

Die Interpolation der angeführten Enddifferenzen ergab für dieselben den Ausdruck:

$$68{,}07 + 0{,}3391\,t.$$

Um darnach z. B. das spec. Gewicht bei 10° C. zu bestimmen, mufs man wissen, um wie viel man das spec. Gewicht für 10°,42 C. zu vergröfsern hat. Nach der gegebenen Gleichung findet man die Enddifferenz bei 10°,21 zu 71,5; man mufs demnach zu dem spec. Gewicht bei 10°,42 C. (nämlich 93832,3) $71{,}5 \times 0{,}42 = 30{,}0$ hinzu addiren. Es ergiebt sich darnach zu 93862,3.

Auf solche Weise wurde für alle 12 Mischungen das spec. Gewicht bei den Temperaturen 0°, 10°, 15°, 20°, 30° gefunden. Falls mehrere Bestimmungen vorlagen, so wurde das Mittel genommen mit Berücksichtigung der Genauigkeit derselben. Die Bestimmungen in den Apparaten *G* und *F* waren weniger genau, als die in den Apparaten *D* und *E*. Für jeden der Apparate wurde das Gewicht (Werth) der damit ausgeführten Bestimmungen berechnet. Es dienten dazu die (Ende des zweiten Theiles) angeführten mittleren Fehler für jeden Apparat. Wenn der Werth der Beobachtungen mit dem Apparate $E = 10$ gesetzt wird, so ist derselbe für den Apparat $C = 2$, für $D = 6$, für $G = 3$, für $F = 3$. Wenn nun das Mittel zu nehmen war, so wurde jedes Resultat mit dem Gewicht seiner Beobachtung multiplicirt und diese Summe dividirt durch die Summe der Gewichte der Beobachtungen aller Apparate, in welchen die Bestimmungen gemacht waren.

Nachdem die Tabellen für die spec. Gewichte bei den berechneten Temperaturen zusammengestellt waren, wurde zur Vereinfachung der Berechnung eine geringe Veränderung angebracht: die spec. Gewichte wurden von dem tausendstel auf die zehntel Theile der spec. Gewichte bezogen. Um diese Reduction zu machen, wurden für jede Temperatur die Enddifferenzen der Veränderungen in den spec. Gewichten für 1 Proc. Alkohol interpolirt, in derselben Weise wie man die Enddifferenzen der Veränderungen der spec. Gewichte für 1° C. gefunden hat. Die Correction des spec.

Gewichtes, welche einer Veränderung von 0,05 Proc. entspricht, nicht 11,3 übersteigt, so wurden bei dieser Reduction, wie auch bei der ersten, keine Fehler eingeführt. Die Interpolation wurde eben deshalb mit den Enddifferenzen ausgeführt, damit die berechneten Zahlen für die spec. Gewichte denen durch den Versuch gefundenen so entsprechend als möglich wären.

Nach solchen Berechnungen wurde die folgende Tabelle zusammengestellt. Da in der sechsten Decimale schon ein grofser Fehler stattfindet, so sind in derselben (mit Ausnahme der spec. Gewichte bei 0°) nur fünf Decimalen aufgeführt:

Gewichtsproc. absoluten Alkohols	Sp. Gew. b. $\frac{0°}{4°}$ C.	Sp. Gew. b. $\frac{10°}{4°}$ C.	Sp. Gew. b. $\frac{15°}{4°}$ C.	Sp. Gew. b. $\frac{20°}{4°}$ C.	Sp. Gew. b. $\frac{30°}{4°}$ C.
39,9	94952,5	94273	93920	93521	92808
40,1	94915,9	94237	93881	93501	92767
42,0	94562,9	93862	93498	93126	92360
43,8	94210,5	93499	93125	—	91970
45,0	93977,0	93254	92875	92493	91710
45,7	93837,0	93106	92729	92342	91558
46,2	93735,8	93004	92622	92233	91447
47,9	93380,2	92625	92253	91861	91072
49,5	93045,2	92291	91905	91511	90686
50,3	92877,1	92117	91730	91334	90512
51,8	92554,8	91790	92399	91002	90185
53,9	92094,7	91324	90928	90526	89709.

Die gröfsten Fehler in den spec. Gewichten sind nicht bei allen Temperaturen gleich, weil die Fehler in der Temperaturbestimmung (d. h. der Werth des letzten Gliedes in der Gleichung IX) sehr verschiedem sind. Bei 0° C. kann der gröfste Fehler in der Temperatur = 0 gesetzt werden ($a(t) = 0$). Bei gegen 15° und 20° C., wo die Bäder lange Zeit constant gehalten werden können, ist derselbe ebenfalls gering; ich schätze ihn auf nicht mehr als 0°,02 C. ($a(t) = 0{,}02$). Bei gegen 10° C. ist derselbe = 0°,04 C., bei gegen 30° C. höchstens = 0°,06 C. zu setzen. Hiernach

berechnen sich nach der Formel IX (1. Theil) für die Apparate *D* und *E* die mittleren gröfsten Fehler in den spec. Gewichten, wenn man aufserdem annimmt, dafs der Fehler im Volum = 0,2 Theilungen des Röhrchens des Apparates, dafs die Veränderung des spec. Gewichtes der untersuchten Alkoholmischungen für 1° C. 0,00075 beträgt, und dafs der gröfste Fehler beim Wägen = 0,0003 ist:

gröfster Fehler im spec. Gew. $a(S)$ bei		0° C.	= 0,000023
»	»	» 10°	= 0,000053
»	»	» 15°	= 0,000038
»	»	» 20°	= 0,000038
»	»	» 30°	= 0,000068.

Nach diesen Werthen berechnen sich ferner, nach Formel VIII, die gröfsten Fehler in der Contraction bei verschiedenen Temperaturen, wobei noch der Fehler im spec. Gewichte des absoluten Alkohols $a(d) = 1$ und $o(p) = 0{,}003$ gesetzt wird.

Gröfster Fehler in der Contraction (für die Apparate *D* und *E*) bei			0° = 0,0048
do.	do.	do.	10° = 0,0079
do.	do.	do.	15° = 0,0063
do.	do.	do.	20° = 0,0063
do.	do.	do.	30° = 0,0094.

Für die andern Apparate ist dieser Fehler etwas gröfser: da aber bei den Bestimmungen das wahrscheinlichste Mittel angenommen ist, so kann man annehmen, dafs der gröfste mögliche Fehler derselben die angeführten Zahlen nicht viel übertrifft.

Was den mittleren gröfsten Fehler betrifft, so kann man denselben für 0°, 15° und 20° C. = 0,004 und für 10° und 30° C. = 0,06 setzen. Dafs der Fehler bei 30° am gröfsten ist, ersieht man auch deutlich aus der Vergleichung der Contractionen bei dieser Temperatur; während die Curven, die die Contraction darstellen, sehr regelmäfsig sind, zeigt diejenige für 30° C. gröfsere Unregelmäfsigkeiten.

Aus den oben angeführten spec. Gewichten berechnen sich nun die Contractionen nach der Formel I (I. Theil), wobei noch zu setzen ist:

		bei 0°	bei 10°	bei 15°	bei 20°	bei 30°
Spec. Gew. des Wassers	$= D$	99988	99975	99918	99831	99579
Spec. Gew. des absolut. Alkohols	$= d$	80625	79788	79367	78945	78096.

Contraction für 100 Volume der resultirenden Mischung von Alkohol und Wasser.

Gewichts-proc. absolut. Alkoh.	Gewichts-proc. Wasser	Contract. bei 0°C.	Contract. bei 10°C.	Contract. bei 15°C.	Contract. bei 20°C.	Contract. bei 30°C.
39,9	60,1	4,0638	3,816	3,709	3,567	3,429
40,1	59,5	4,0692	3,823	3,715	3,595	3,435
42,0	58,0	4,1138	3,862	3,753	3,648	3,467
43,8	56,2	4,1330	3,886	3,773	—	3,487
45,0	55,0	4,1459	3,897	3,784	3,681	3,498
45,7	54,3	4,1495	3,896	3,788	3,684	3,503
46,2	53,8	4,1478	3,900	3,788	3,683	3,516
47,9	52,1	4,1349	3,875	3,782	3,679	3,506
49,5	50,5	4,1189	3,874	3,772	3,673	3,469
50,3	49,7	4,1092	3,854	3,763	3,664	3,472
51,8	48,2	4,0814	3,834	3,744	3,647	3,471
53,9	46,1	4,0285	3,792	3,704	3,610	3,445.

Aus dieser direct die Beobachtungen ausdrückenden Tabelle ersieht man, dafs das Maximum der Contraction nahe 46 Proc. liegt. Um nun die Lage des Maximums der Contraction zu finden, mufs man für jede Temperatur die Zahlen für die Contraction in Bezug auf den Procentgehalt an absoluten Alkohol interpoliren.

Für 0° C. ergiebt sich, wenn man zur Vereinfachung der Rechnung $x = p - 46$ und $u = 10000$ (4,15° C.) setzt, nach der Methode von Tschebyscheff, dafs vier Glieder zur Berechnung genügen, weil dann der Fehler in der Berechnung $E_3 = 17$ ist, derjenige in der Contraction also 0,0017 beträgt. Demnach wird die wahrscheinlichste Ver-

änderung der Contraction bei 0° durch die Gleichung dritten Grades ausgedrückt: [1])

$$u = k_0\psi_0(x) + k_1\psi_1(x) + k_2\psi_2(x) + k_3\psi_3(x) \quad . \quad \text{XIX.}$$

Der mittlere Fehler in der Berechnung nach dieser Formel (17) ist sehr klein im Verhältnifs zum gröfsten Fehler in der Beobachtung (bei 0° C. = 48). Indem man nun für K und $\psi(x)$ die nach der Methode von Tschebyscheff gefundenen Werthe einsetzt, erhält man:

$$u = 26{,}5 + 5{,}09x + 20{,}921x^2 - 0{,}3499x^3 \quad . \quad \text{XX.}$$

Hieraus erhält man, wenn man für e und u ihre Werthe einsetzt, für die Contraction von 40 bis 50 Proc. Alkohol bei 0° C. den Ausdruck:

$$C = 4{,}1473 - 0{,}00051(p - 46) - 0{,}002092(p - 46)^2 + 0{,}000035(p - 46)^3 \quad . \quad \text{XXI}$$

mit einem gröfsten Fehler in der Contraction von 0,005.

Um nun den Werth p_m zu finden, bei welchem das Maximum der Contraction stattfindet, setzt man die erste dividirte Function $= 0$, woraus sich $p_m = 45{,}88$ ergiebt. Wenn man die Contraction durch die Gleichung

$$C = a + b(p - 46) + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3 \quad . \quad \text{XXII}$$

ausdrückt und p_m nahe 46 ist, so ergiebt eine einfache Berechnung, dafs der Fehler in der Bestimmung von p_m $\Delta(p_m) = \frac{\Delta(C)}{2c}$ ist. Da nun der gröfste Fehler in der Bestimmung der Contraction $\Delta(C) = 0{,}0048$ und $c = 0{,}0021$ ist, so beträgt der gröfste Fehler in p_m 1,14. Wenn man selbst annimmt, dafs der mittlere Fehler in der Contraction nur 0,001 ist, so beträgt auch dann der Fehler in der Bestimmung von p_m nicht weniger als 0,24 Proc.; es liegt auch alsdann p_m zwischen den Gränzen 46,12 bis 45,64.

1) Das Detail der Berechnungen betreffend, mufs ich hier auf die Originalarbeit und auf Tschebyscheff *Mémoires de l'Académie de St. Pétersbourg VII. série. T. I. No.* 15, 1859 verweisen. Ich bemerke hier, dafs die Methode von Tschebyscheff äufserst einfach und sicher ist, indem sie gestattet, bei jedem Gliede stehen zu bleiben, für welches sie sehr leicht den Fehler in der Berechnung giebt.

Die Berechnung ergab, dafs der wahrscheinlichste Gehalt an absolutem Alkohol beim Maximum der Contraction 45,88 Proc. beträgt; was von der durch die Formel $C^2H^6O + 3H^2O$ ausgedrückten Mischung von 60 Proc. um 0,12 Proc. Alkohol differirt. Man kann also entsprechend den Ergebnissen der Beobachtung annehmen, dafs das Maximum der Contraction bei 0° C. einem Gehalt von 46 Gewichtsprocenten Alkohol entspricht.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, kann man die Contraction für den Fall berechnen, wenn das Maximum derselben, nicht wie es der Versuch ergab, bei 45,88 Proc., sondern bei 46 Proc. Alkohol liegt. Unter dieser Voraussetzung, dafs $p_m - 46 = 0$ ist, wird das zweite Glied der Gleichung XXII für die Contraction $= 0$, und die Gleichung für die Contraction ist dann:

$$C = a + c(p - 46)^2 + d(p - 46)^3.$$

Hieraus berechnet sich durch Interpolation nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$C = 4{,}146143 - 0{,}0020718(p-46)^2 + 0{,}000022933(p-46)^3.$$

Die Differenz zwischen den nach dieser Formel berechneten Contractionen und den durch den Versuch gefundenen übersteigt nirgends 0,004; die mittlere Differenz ist $= 0{,}0016$, was nicht nur geringer ist als der gröfste Fehler in der Bestimmung der Contraction, sondern auch den mittleren Fehler nicht erreicht. Demnach ist die Annahme, dafs das Maximum der Contraction bei 46 Gewichtsprocenten Alkohol liegt, durchaus den Beobachtungen für 0° C. entsprechend.

Berechnet man das Maximum der Contraction aus den Beobachtungen für die anderen Temperaturen, so erhält man dasselbe Resultat. Auch bei ihnen ergiebt ein Vergleich der direct gefundenen Contraction mit dem nach der Voraussetzung $p_m = 46$ gefundenen, dafs die Differenzen viel geringer sind als der mittlere Fehler in den Bestimmungen der Contraction.

Es blieb noch übrig alle Beobachtungen bei den verschiedenen Temperaturen zu interpoliren und eine Formel

zu finden für die Veränderung der Contraction mit dem Procentgehalt und der Temperatur, unter der Annahme, dafs das Maximum der Contraction bei allen Temperaturen bei 46 Proc. liegt. Es wurde als solche die Gleichung gefunden:

$$C_t = a + c(p-46)^2 + d(p-46)^3 - t[a_2 + c_2(p-46)^2 + d_2(p-46)^3 + a_3 + b_3 t]$$

wo die Coëfficienten folgende Werthe haben:

$a = 4{,}14614$; $c = -0{,}002072$; $d = +0{,}0000229$

$a_2 = 0{,}000357$; $c_2 = -0{,}00001664$; $d_2 = -0{,}000001848$

$a_3 = 0{,}026520$; $b_3 = -0{,}0001826$.

Es berechnen sich hiernach folgende Werthe der Contraction

Gewichts-proc. absol. Alkohols	Gewichts-proc. Wasser	Contract. bei 0° C.	Contract. bei 10° C.	Contract. bei 15° C.	Contract. bei 20° C.	Contract. bei 30° C.
40	60	4,0666	3,8180	3,7075	3,6060	3,4306
45	55	4,1440	3,8936	3,7821	4,6796	3,5023
46	54	4,1461	3,8956	3,7840	3,6810	3,5041
47	53	4,1441	3,8937	3,7823	3,6799	3,5027
50	50	4,1145	3,8678	3,7581	3,6575	3,4839.

Diese berechneten Zahlen stimmen mit den durch die Beobachtung gefundenen innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler überein. Man darf also annehmen, dafs für Temperaturen von 0° bis 30° C. das Maximum der Contraction der Formel $C^2H^6O + 3H^2O$ entspricht.

Fünfter Theil.

Ueber die Veränderung der specifischen Gewichte bei Mischungen von Wasser und Alkohol.

Um die Kenntnisse über diesen Gegenstand, der sowohl in theoretischer als in praktischer Beziehung von Bedeutung ist, zu vervollständigen, habe ich noch Untersuchungen über die spec. Gewichte der Mischungen von 100 bis 50 Proc. Alkohol Gehalt angestellt. Zugleich bezweckte ich hiermit den Gehalt des Normalalkohols von Gilpin genau festzustellen, dessen Untersuchungen noch immer unter allen andern nach ihm ausgeführten in praktischer Beziehung grofse

Bedeutung haben. Dazu untersuchte ich hauptsächlich die Mischungen von 85 bis 100 Proc. Gehalt. Die Untersuchungsmethode war hierbei die nämliche, wie bei den vorhergehenden Bestimmungen; ich bemerke deshalb nur, dafs ich bemüht war, Mischungen von gegen 99, 97, 95, 91, 90 87 und 85 Procent darzustellen. Die Nummerirung der Versuche ist die Fortsetzung der vorhergehenden.

13) Mischung von 99,038 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *D*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,809232
»	10,31	» »	0,800591
»	14,93	» »	0,896709
»	20,07	» »	0,792370
»	29,38	» »	0,784467.

14) Mischung von 97,550 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *C*.

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,813788
»	14,39	» »	0,801756.

Im Apparat *D*

bei	15,62	spec. Gewicht	0,800700
»	28,97	» »	0,789362.

15) Mischung von 95,013 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *E*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,821147
»	10,37	» »	0,812583
»	14,92	» »	0,808650
»	20,83	» »	0,803575
»	30,13	» »	0,795366.

Im Apparat *G*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,821139
»	15,37	» »	0,808271.

16) Mischung von 94,952 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *E*.

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,821323
»	15,07	» »	0,808705.

Derselbe Apparat nochmals

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,821336
»	10,81	» »	0,812351
»	29,18	» »	0,796403.

17) Mischung von 91,023 Proc. absoluten Alkohols

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,832218
»	10,39	» »	0,823611
»	15,28	» »	0,819463
»	20,10	» »	0,815291
»	29,87	» »	0,806660.

18) Mischung von 90,075 Proc. absoluten Alkohols

Apparat *C*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,834760
»	10,47	» »	0,826191
»	14,99	» »	0,822259
»	30,13	» »	0,809001.

Im Apparat *D*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,834748
»	15,39	» »	0,821924
»	20,00	» »	0,817943.

19) Mischung von 89,653 Proc. absoluten Alkohols

Apparat *D*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,835891
»	10,10	» »	0,827543
»	14,82	» »	0,823530
»	20,11	» »	0,818973
»	30,50	» »	0,809795.

Im Apparat *C*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,835879
»	14,83	» »	0,823541.

20) Mischung von 87,630 Proc. absoluten Alkohols

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,841183
»	15,08	» »	0,828571.

21) Mischung von 85,003 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *E*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,847883
»	10,13	» »	0,839558
»	14,83	» »	0,835577
»	19,35	» »	0,831705
»	30,25	» »	0,822086.

Um diese Daten in Beziehung auf die Procente zu interpoliren, wurden zuerst die spec. Gewichte einer jeden Mischung bei den Temperaturen 0°, 10°, 15°, 20° und 30° C. berechnet, in derselben Weise wie es früher geschah. Die Enddifferenzen verändern sich hier noch weniger als bei den Mischungen, welchen das Maximum der Contraction entspricht.

Da es zur Bestimmung des Gehalts des normalen Alkohols von Gilpin und derjenigen Alkohole, die von den verschiedenen Beobachtern für absolut gehalten wurden, nöthig war, die spec. Gewichte bei 15° C. zu kennen, so wurde die Interpolation auch für diese Temperatur ausgeführt:

Gewichtsprocente Alkohols p	Gewichtsprocente Wasser q	Spec. Gew. S bei $\frac{15°}{4°}$ C.	$\frac{S-99918}{100-q}+205{,}51$
			q
99,038	0,962	79665,0	1,0528
97,530	2,470	80122,8	1,0311
95,013	4,987	80858,9	0,9858
94,952	5,048	80876,5	0,9839
91,023	8,977	81970,3	0,9278
90,075	9,925	82225,3	0,9153
89,653	10,347	82338,2	0,9105
87,630	12,370	82863,9	0,8809
85,003	14,997	83543,2	0,8581

Die vierte Colonne enthält die Zahlen, welche in Beziehung auf die Gröfsen der zweiten Colonne (q) interpolirt wurden. Man darf in diesem Falle die spec. Gewichte nicht direct auf den Procentgehalt an Alkohol interpoliren,

weil man sonst für das spec. Gewicht des absoluten Alkohols einen Werth erhält, der von den Fehlern, die in den Bestimmungen der Mischungen begangen wurden, abhängig ist. Da ich nun überzeugt war, dafs der Fehler im spec. Gewichte des absoluten Alkohols sehr gering ist, so wollte ich in diesem spec. Gewichte keine Veränderung anbringen, welche auf weniger genauen und weniger zahlreichen Bestimmungen begründet wäre. Ich nahm also das spec. Gewicht des absoluten Alkohols als feste Gröfse an; bei 15° C. ist dasselbe = 79367. Ebenso feststehend ist das spec. Gewicht des Wassers bei 15° C. = 99918. Um nun die Werthe der spec. Gewichte (S) für $q = 0$ und für $q = 100$ der Interpolation zu entziehen, verfuhr man folgendermaafsen: In der allgemeinen Gleichung für die Veränderung der spec. Gewichte vom Alkoholgehalt (p):

$$S = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \ldots$$

mufs für $p = 0$ $S = 99918$, und für $p = 100$ $S = 79367$ seyn. Daher mufs die Gleichung folgende Form annehmen:

$$S = 99918 + p\left[\frac{79367 - 99918}{100} + (100 - p)(a + bp + cp^2 + dp^3 + \ldots)\right].$$

Um nun die Coëfficienten a, b, c zu finden, mufs man für die Veränderliche p oder q die Bedeutung folgender Werthe kennen

$$\frac{\frac{S - 99918}{p} + 205{,}51}{100 - p} \text{ oder } \frac{\frac{S - 99918}{100 - q} + 205{,}51}{q} \text{ da } p = 100 - q.$$

Die Colonne 4 in der vorhergehenden Tabelle giebt nun die Werthe dieser Ausdrücke. Aus den durch Interpolation gefundenen Coëfficienten a, b, $c \ldots$ kann man leicht die Coëfficienten A, B, $C \ldots$ berechnen. Man erhält so für die spec. Gewichte der Mischungen von 100 bis 89 Proc. Alkohol bei der Temperatur 15° C. folgenden Ausdruck, wo die Veränderliche q den Wassergehalt bezeichnet

$$S = 79367 + 312{,}785\,q - 2{,}9600\,q^2 + 0{,}04856\,q^3 - 0{,}0002965\,q^4 \quad . \quad \text{XXIII.}$$

Dieser Ausdruck ist innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler genau.

Aus dieser Gleichung kann man nun die Zusammensetzung des Normalalkohols von Gilpin finden. Das corrigirte specifische Gewicht desselben beträgt (s. Theil I) bei $\frac{15°}{4°}$ C. 0,82494. Aus der Gleichung XXIII ergiebt sich, dafs bei einem Gehalt von:

$q = 10$ oder $p = 90$ das spec. Gew. bei 15° C., $S = 82244{,}4$
u. $q = 11$ » $p = 89$ » » » » » $S = 82509{,}7$.

Die Veränderung der spec. Gewichte um 1 Proc. bei 90 und 89 Proc. Alkohol findet man, wenn man in die derivirte Function der Gleichung XXII:

$$S' = 312{,}785 - 5{,}9200\,q + 0{,}14568\,q^2 - 0{,}0010967\,q^3 \quad \text{. XXIV}$$

$q = 10$ und 11 setzt. Man erhält also:

für $q = 10$ oder $p = 90$ die Veränderung d. spec. Gew. um 1 Proc. bei 15° C., $S' = 267{,}06$

für $q = 11$ oder $p = 89$ die Veränderung d. spec. Gew. um 1 Proc. bei 15° C., $S' = 263{,}83$.

Darnach berechnet sich der Gehalt des Normalalkohols von Gilpin zu $89 + \frac{82509{,}7 - 82494}{263{,}8} = 89{,}0595$ Proc. absoluten Alkohols. Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist = 0,01 Proc., weil der gröfste Fehler in der Bestimmung der spec. Gewichte 2,6 einem Procentgehalt von 0,01 entspricht.

Aus meinen Untersuchungen geht also hervor, dafs der Normalalkohol von Gilpin 89,06 Proc. Alkohol und 10,94 Proc. Wasser enthält. Tralles bestimmte den Gehalt desselben zu 89,2 Proc. Alkohol. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen kann nicht aus der Verschiedenheit der absoluten Alkohole allein hergeleitet werden. Der absolute Alkohol von Tralles (spec. Gewicht bei $\frac{15°}{4°}$ C. = 79437) enthält 99,77 Proc. meines absoluten Alkohols, folglich entsprechen den 89,2 Proc. des absoluten Alkohols

von Tralles in Wirklichkeit 88,99 Proc. absoluten Alkohols. Demnach ist die Differenz zwischen seiner Bestimmung und dem wirklichen Gehalt an absolutem Alkohol (89,06) = 0,07, was einer Differenz im spec. Gewicht von 18,5 entspricht. Darnach zu schliefsen, mufs der Fehler im spec. Gewichte bei den Beobachtungen von Tralles nicht weniger als 0,0002 betragen.

Nach den Formeln XXIII und XXIV berechnet sich das spec. Gewicht des absoluten Alkohols bei 15° C. zu 79367 und dasjenige des 99 Proc. Alkohols zu 79677. Die Veränderung des spec. Gewichtes um 1° C. beträgt für 100 Proc. Alkohol 312,8, für 99 Proc. Alkohol 307,0. Darnach berechnet sich folgende Tabelle für die spec. Gewichte der Alkohole von 99 bis 100 Proc. Gehalt.

Alkoholgehalt	spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ C.	spec. Gew. bei $\frac{20^0}{4^0}$ C.
99,9	0,79398	0,78976
99,8	0,79430	0,79008
99,7	0,79461	0,79039
99,6	0,79492	0,79070
99,5	0,79523	0,79101
99,4	0,79554	0,79132
99,3	0,79585	0,79163
99,2	0,79615	0,79193
99,1	0,79646	0,79224
99,0	0,79677	0,79255.

Diese Tabelle gestattet aus den spec. Gewichten sehr starker Alkohole deren Procentgehalt zu finden; dieselbe wurde bei den folgenden Bestimmungen häufig angewandt.

22) Mischung von 80,123 Proc. absoluten Alkohols, zu derselben war absoluter Alkohol genommen.

Apparat *E*.

bei	0° C.	spec.	Gewicht	0,860046
»	10,41	»	»	0,851508
»	15,44	»	»	0,847258
»	20,27	»	»	0,843126
»	29,37	»	»	0,835074.

Apparat *D.*

bei	0° C.	spec.	Gewicht	0,860050
»	14,95	»	»	0,847653
»	30,03	»	»	0,834513.

23) Mischung von 74,932 Proc. absoluten Alkohols, zu derselben wurde Alkohol genommen von 74,932 Proc. Gehalt.

Apparat *D.*

bei	0° C	spec.	Gewicht	0,872614
»	11,00	»	»	0,863610
»	15,21	»	»	0,860055
»	20,02	»	»	0,855982
»	29,75	»	»	0,847573.

Apparat *E.*

bei	15,20 C.	spec.	Gewicht	0,860052.

24) Zur Mischung wurde Alkohol genommen, dessen spec. Gew. bei 15°,08 C. = 0,822583 (Apparat *E*) und bei 15°,06 C. = 0,822590 (Apparat *D*) war. Er war durch einfache Destillation gereinigten Alkohols bereitet. Nach den Bestimmungen 17, 18 und 19 berechnet sich das spec. Gewicht desselben bei $\frac{15°}{4°}$ C. zu 0,822646, was nach Formel XXIII einem Gehalt von 89,924 Proc. absoluten Alkohols entspricht. Die bereitete Mischung enthielt 77,681 Proc. dieses Alkohols, folglich 70,016 Proc. *absoluten Alkohols*:

Apparat *E.*

bei	0° C.	spec.	Gewicht	0,884156
»	10,23	»	»	0,875904
»	15,26	»	»	0,871740
»	19,96	»	»	0,867801
»	29,87	»	»	0,859332.

Apparat *D*

bei	0° C.	spec.	Gewicht	0,884197
»	15,20	»	»	0,871775.

25) Mischung von 69,870 Proc. absoluten Alkohols. Zur Mischung war absoluter Alkohol genommen. Dieser Versuch wurde angestellt, um durch Vergleich desselben mit dem Versuch 24 zu entscheiden, ob der absolute Alkohol rein sey und keine chemische Veränderung durch Destillation über Kalk erlitten habe.

Apparat *E*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,884492
»	15,31	» »	0,872044
»	30,11	» »	0,859470.

Zur Vergleichung der Bestimmungen 24 und 25 wurden dieselben interpolirt. Durch Reduction auf dieselbe Temperatur (0° und 15° C.) und auf denselben Procentgehalt (70 Proc. absoluten Alkohols) wurde gefunden:

Spec. Gew. bei 0° C.	0,884214	0,884186	+ 0,000028
» » » 15°	0,871987	0,871993	— 0,000006.

Die Differenzen befinden sich innerhalb der Fehlergränzen der Beobachtungen.

26) Mischung von 64,903 Proc. absoluten Alkohols aus absolutem Alkohol.

Apparat *D*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,896172
»	10,16	» »	0,887998
»	15,07	» »	0,883966
»	20,00	» »	0,879848
»	29,81	» »	0,871638.

Apparat *E*

bei 14,95° C. spec. Gewicht 0,884069.

27) Mischung von 60,873 Proc. absoluten Alkohols aus demselben Alkohol wie 24.

Apparat *D*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,905440
»	15,08	» »	0,893287.

28) Mischung von 59,732 Proc. absoluten Alkohols aus absolutem Alkohol.

Apparat *E.*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,908043
»	9,73	» »	0,900274
»	14,97	» »	0,895999
»	20,11	» »	0,891823
»	30,08	» »	0,883597.

29) Mischung von 55,187 Proc. absoluten Alkohols aus demselben Alkohol wie 24 und 27

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,916078
»	15,09	» »	0,906288.

30) Mischung von 54,638 Proc. absoluten Alkohols

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,919288
»	10,30	» »	0,911325
»	15,10	» »	0,907522
»	20,03	» »	0,903546
»	29,97	» »	0,895416.

Somit sind die Bestimmungen der spec. Gewichte von 100 bis 55 Proc. Alkohol wenigstens für Intervalle von 5 Proc. ausgeführt worden. Die Bestimmungen von 55 bis 40 Proc. sind im vierten Theil beschrieben. Es blieb noch übrig die Alkohole von 40 bis 0 Proc. zu bestimmen. Ich habe mich hierbei mit nur einzelnen Bestimmungen begnügt, da die Untersuchungen von Gilpin für dieses Intervall mit geringeren Fehlern behaftet sind, und ein Vergleich derselben mit den meinigen grofse Uebereinstimmung erwies. Aufserdem liegen hier noch die Untersuchungen von Drinkwater, Gay-Lussac und Baumhauer vor. Freilich differiren die Bestimmungen von Gay-Lussac und Baumhauer bedeutend, da letztere, wie schon gezeigt, wenig genau sind. Dagegen sind die Daten von Gay-Lussac und Gilpin für geringhaltige Alkohole sehr übereinstimmend. Man erhält so zum Beispiel nach Anbringung aller Correctionen (s. Theil III) für die spec. Gewichte folgende Werthe:

Für 8 Proc. Alkohol bei $\frac{15°}{4°}$ C.

nach Gilpin	0,98591	(Unter der Annahme, da sein Normalalkohol 89,0 Proc. enthält)
nach Gay-Lussac	0,98595	(Wenn sein absoluter A kohol 99,89 Proc. en hält)
nach Drinkwater	0,98591	(sein absoluter Alkohol en hält nur 0,047 Procer Wasser).

Für 20,5 Proc. Alkohol bei $\frac{15°}{4°}$ C.

nach Gilpin	0,97018
nach Gay-Lussac	0,97022.

Für 33 Proc. Alkohol bei $\frac{15°}{4°}$ C.

nach Gilpin	0,95208
nach Gay-Lussac	0,95212.

Die von mir noch ausgeführten Bestimmungen stimme so sehr mit denen von Gilpin überein, dafs ich letzte als sehr nahe der Wahrheit entsprechend annehmen dürft

31) Mischung von 36,082 Proc. absoluten Alkohols i Apparat *E*

bei 14,90° C. spec. Gewicht 0,946580.

32) Mischung von 35,011 Proc. absoluten Alkohols i Apparat *D*

bei	0° C.	spec. Gewicht	0,957825
»	9,88	» »	0,951795
»	14,69	» »	0,948662
»	20,07	» »	0,945073
»	29,80	» »	0,938253.

33) Mischung von 29,897 Proc. absoluten Alkohols i Apparat *C*

bei 14,93° C. spec. Gewicht 0,957233.

Im Apparat *E*

bei 16,27° C. spec. Gewicht 0,957023.

34) Mischung von 24,973 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *D*.
bei 15,30° C. spec. Gewicht 0,964342.

35) Mischung von 10,035 Proc. absoluten Alkohols im Apparat *C*
bei 15,08° C. spec. Gewicht 0,983074.

Diefs sind die experimentellen Daten, die meine Beobachtungen ergeben haben. Trotz aller Versuche gelang es mir ebensowenig wie meinen Vorgängern das Gesetz für die Veränderung der spec. Gewichte mit dem Procentgehalt an Alkohol zu finden. Es blieb also nur übrig einen empirischen Ausdruck für diese Veränderung abzuleiten. Ich überzeugte mich bald, dafs, um die spec. Gewichte innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler genau auszudrücken, es einer parabolischen Gleichung von wenigstens 7ten Grades bedarf. Eine solche Berechnung wäre nach den gewöhnlichen Interpolationsmethoden der kleinsten Quadrate fast unausführbar gewesen. Hier kam nun die Methode von Tschebyscheff sehr zu Statten. Dieselbe gestattet ein Glied nach dem andern zu berechnen; für jedes Glied giebt sie den Fehler der Interpolation, welcher kleiner seyn mufs als der Beobachtungsfehler. Aufserdem kann man nach dieser Methode Fehler in der Rechnung leicht entdecken, da alsdann die sehr leicht berechnete Summe der Quadrate der Fehler entweder negativ wird, oder von der wirklichen Summe der Quadrate der Fehler abweicht.

Das spec. Gewicht des Alkohols ist eine Function des Procentgehalts und der Temperatur $S = \Phi(p, t)$. Eine Interpolation zweier Veränderlichen wäre äufserst schwierig. Man sieht aber leicht, dafs man der parabolischen Gleichung folgende Form geben kann:

$$S = \Phi(p, t) = S_1 + (t - t_1).F(p, t) = a + bp + cp^2 + \ldots + (t - t_1)F(p, t).$$

Man kann demnach die Interpolation zuerst für eine Veränderliche (p) bei einer bestimmten Temperatur t_1 aus-

führen; es wurde dazu $+15°$ C. gewählt, weil bei dieser Temperatur die meisten und genauesten Beobachtungen vorlagen.

Um nun die beobachteten Werthe zu interpoliren, mufs man sie zuerst auf dieselben Temperaturen reduciren. Es geschah das zuerst für die nahe 15° C. liegenden Beobachtungen. Wenn das spec. Gewicht S bei der Temperatur $15 + t$ Grad gefunden war, so ist $S_{15} = S + t\,\Delta(t)$, wo $\Delta(t)$ die Veränderung des spec. Gewichtes um 1° C. bei $15 + \frac{t}{2}$ Grad bedeutet. Diese Gröfse wurde für die ersten 30 und die 32. Mischung aus meinen Beobachtungen, für die Mischungen 31 und 33 und die Folgenden aus den Daten von Gilpin abgeleitet. Die Interpolation geschah auf dieselbe Weise wie auf S. 259.

Nachdem die spec. Gewichte bei 15° C. gefunden waren, wurden dieselben auf den Procentgehalt interpolirt. Bei der grofsen Zahl der Beobachtungen wurden zur Vereinfachung der Rechnung nur diejenigen genommen, welche um 5 Proc. von einander, also nahe bei 100, 95 etc. Proc., lagen. Falls mehrere Beobachtungen vorlagen, wurde das Mittel genommen unter Berücksichtigung des *Werthes* derselben. Wenn das spec. Gewicht S bei einem Procentgehalt $p + r$ gegeben war, so wurde das spec. Gewicht bei dem Procent p nach dem Ausdruck gefunden $S_p = S + r\,\Delta(p)$. Diese Gröfse $\Delta(p)$, die Veränderung des spec. Gewichtes um 1 Proc., wurde durch Interpolation der Beobachtungen von gegen 25, 30 bis 100 Proc. gefunden; für die niedrigeren Procente wurden die Beobachtungen von Gilpin und Drinkwater genommen. Man erhält so folgende spec. Gewichte bei $\frac{15°}{4°}$ C.

Procente absoluten Alkohols (p)	Procente Wasser q	Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ C.		Spec. Gew. nach der Formel XXV berechnet
100	0	79367	Nach vielen Bestimmungen	79367
95	5	80862	Mittel aus 3 Bestimmungen	80864
90	10	82246	Mittel aus 4 Bestimmungen	82244
85	15	83543	nach einer Bestimmung	83543
80	20	84792	Mittel aus 2 Bestimmungen	84790
75	25	86006	nach einer Bestimmung	86006
70	30	87199	Mittel aus 3 Bestimmungen	87201
65	35	88377	Mittel aus 2 Bestimmungen	88377
60	40	89536	Mittel aus 3 Bestimmungen	89537
55	45	90678	Mittel aus 2 Bestimmungen	90679
50	50	91796	Mittel aus 3 Bestimmungen	91796
45	55	92875	Mittel aus 4 Bestimmungen	92877
40	60	93900	Mittel aus 3 Bestimmungen	93902
35	65	94848	aus einer Bestimmung	94848
30	70	95702	aus 2 Bestimmungen	95696
25	75	96445	aus einer Bestimmung	96437
20	80	97080	nach Gilpin	97087
15	85	97682	nach Gilpin	97689
10	90	98315	Mittel nach Gilpin, Drinkwater und mir	98313
5	95	99041	nach Drinkwater	99039
0	100	99918	nach Kopp	99918.

Diese Zahlen für die spec. Gewichte müssen als das directe Resultat der Beobachtung gelten, da die an demselben angebrachten Reductionen nur sehr gering sind. Indem ich den gröfsten Fehler der Daten Gilpin's (für geringe Procentgehalte) = 15, denjenigen von Drinkwater = 6 setzte und aus meinen Versuchen den gröfsten Fehler einer jeden Beobachtung ableitete und dann das Mittel nahm, fand ich den mittleren gröfsten Fehler in den angeführten Zahlen gleich 4,3. Die Interpolation wurde so weit geführt bis der mittlere Fehler der Berechnung kleiner war als der gröfste mittlere Fehler der Beobachtungen.

Um nun diese Zahlen für alle Werthe von p von 0 bis 100 zu interpoliren, nahm ich die spec. Gewichte von Wasser und absoluten Alkohol für feststehend an. Demnach müfste man zuerst die Werthe für den Ausdruck $\frac{S-99918}{\frac{p}{100-p}}+20551$ finden (s. S. 268). Bei der Interpolation dieser Werthe erwies sich eine grofse Schwierigkeit darin dafs die Fehler in derselben (bei verschiedenen p) sehr ungleich waren. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, erwies es sich am zweckmäfsigsten, das spec. Gewicht bei 50 Proc. als feststehend anzunehmen und die Coordinaten auf diesen Punkt zu beziehen. Das Detail der Berechnung betreffend mufs ich auf die Originalabhandlung verweisen. Man erhält so folgenden Ausdruck für die spec. Gewichte bei 15° C.

$$S_{15} = 99918 - 19020{,}8p + 23314{,}6p^2 + 171066{,}4p^3 - 1397990{,}4p^4 + 3650773{,}6p^5 - 4509990{,}4p^6 + 2223312p^7 + 621600p^8 - 1126144p^9 + 342528p^{10} \quad . \quad . \quad . \quad \text{XXV}$$

Die so gefundenen spec. Gewichte stimmen mit den direct gefundenen für die Intervalle von 0 bis 10 Proc. (nach Drinkwater) und von 35 bis 100 Proc. (nach meinen Bestimmungen) bis auf 0,00002 überein.

Ganz so wie für 15° C. wurden auch die spec. Gewichte für die Temperaturen 0°, 10°, 20° und 30° C. gefunden. Es wurden so folgende direct aus den Beobachtungen ab-

geleitete spec. Gewichte gefunden. Für die Procente unter 35 sind die Daten von Gilpin genommen.

Gewichts-proc. absol. Alkohols	bei 0° C.	bei 10° C.	bei 20° C.	bei 30° C.
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	97115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	82515	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100	80625	79788	78945	78096.

Aus diesen unmittelbar aus der Beobachtung abgeleiteten Zahlen wurde durch Interpolation aller derselben folgende Tabelle berechnet.

Procente absoluten Alkohols	Berechnete specifische Gewichte			
	bei 0° C.	bei 10° C.	bei 20° C.	bei 30° C.
0	99988	99975	99831	99579
10	98498	98405	98193	97882
20	97579	97275	96879	96409
30	96508	95983	95396	94763
40	94944	94259	93536	92790
50	92956	92189	91398	90595
60	90735	89942	89127	88299
70	88410	87611	86782	85931
80	86021	85210	84361	83479
90	83500	82672	81807	80911
100	80625	79788	78945	78096

V. *Ueber die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte und eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternirende Ströme;*

von F. Kohlrausch und W. A. Nippoldt.

Im ersten Theile der vorliegenden Arbeit wird eine Methode besprochen, durch welche sich der elektrische Leitungswiderstand aller Flüssigkeiten mit derselben Leichtigkeit und in ebenso directer Weise bestimmen läfst, wie derjenige der metallischen Leiter, indem der Einfluſs der Polarisation ausgeschlossen ist. Sodann wird eine, theilweise mittelst dieser Methode, theilweise durch die Anwendung von Thermoströmen angestellte Prüfung der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte mitgetheilt werden, aus welcher die Gültigkeit dieser Gesetze bis zu den schwächsten noch meſsbaren elektromotorischen Kräften zu folgen scheint. Endlich wird der Leitungswiderstand der verdünnten Schwefelsäure in zehn verschiedenen Concentrationsgraden auf den Widerstand des Quecksilbers zurückgeführt.

Es ist hinreichend bekannt, daſs, wenn zersetzbare Leiter sich in einem galvanischen Schlieſsungskreise befinden, für feine galvanometrische Bestimmungen ein meistens unübersteigliches, fast immer aber nur künstlich zu überwindendes Hindernifs durch die Ausscheidung der Zersetzungsproducte an den Elektroden entsteht. Trotz einer umfangreichen Literatur über das Verhalten der Elektrolyte gegen den Strom ist daher ein groſser Theil der sich hier darbietenden Aufgaben von theoretischer oder praktischer Bedeutung unerledigt geblieben. Insbesondere liegen feine Bestimmungen des Leitungswiderstandes der Flüssigkeiten in äuſserst geringer Anzahl vor, obwohl sich aus der Natur des flüssigen Körpers vorhersagen läfst, daſs diese Constante für ihn eine weit gröſsere Bedeutung hat, als für den festen

Körper, bei welchem sie von Structurverhältnissen in nicht zu definirender Weise beeinflufst wird.

Der einzige zersetzbare Leiter, dessen Widerstand bis jetzt in erschöpfender Weise untersucht worden ist (Beetz, diese Ann. Bd. 117, S. 1 ff.), ist die Lösung des schwefelsauren Zinks, die einzige bekanntlich, in welcher man die Polarisation vermeiden kann. Unter den Versuchen, Widerstandsbestimmungen mit Ausschlufs der Polarisation auf andere Flüssigkeiten auszudehnen, ist zuerst die ebenfalls von Beetz herrührende elegante Methode zu nennen, welche einen Schliefsungskreis aus nur flüssigen Leitern bildet. (Ebd. S. 25.) Leider scheiterte die Ausführung des Gedankens in den beiden von Beetz versuchten Formen an der Kleinheit der erreichbaren Wirkung.

In der jüngsten Zeit ist ein anderes, mit Erfolg angewandtes, Verfahren beschrieben worden. (Monatsber. der Berl. Akad. Juli 1868.) Paalzow hat durch Vermittelung von Zinklösung und Zinkelektroden die Polarisation auf einen so kleinen Betrag reducirt, dafs seine für einige Schwefelsäure-, Salzsäure- und Bittersalz Lösungen gefundenen Zahlen wohl als die ersten genauen Widerstandsbestimmungen *solcher* Flüssigkeiten bezeichnet werden müssen, welche an Metallelektroden Gasausscheidung ergeben. Für uns werden einige der von Paalzow gefundenen Zahlen zur Vergleichung der Resultate von Werth seyn; wobei die Uebereinstimmung einen Beweis für das oben Gesagte liefern wird, dafs nämlich ein grofser Theil der bei festen Körpern auftretenden Hindernisse gegen die genaue Definition ihres specifischen Leitungsvermögens bei Flüssigkeiten nicht auftritt.

Aufser den beiden genannten Methoden, die Polarisation auszuschliefsen, bietet sich leicht eine dritte dar, nämlich die Anwendung sehr kurz dauernder Ströme. Denn wenn die Polarisation, wie die Physiker jetzt anzunehmen geneigt sind, nur in einer durch die Bestandtheile des Elektrolyten erzeugten elektromotorischen Kraft besteht, so mufs sie als ein Erzeugnifs der durchgegangenen Elektricitätsmenge zu

ihrem Entstehen Zeit erfordern, indem sie im Augenblick der Stromschliefsung mit Null beginnt. Hieraus folgt ohne Weiteres die Möglichkeit, durch sehr kurze Dauer der Schliefsung die Wirkungen der Polarisation beliebig zu verringern.

Momentane Ströme von constantem Integralwerth an elektromotorischer Kraft werden am Vortheilhaftesten durch Magnetoinduction erzeugt. Es wurde daher der Versuch gemacht, den von Weber zur Widerstandsbestimmung fester Körper angewandten Inductor zur Untersuchung der Schwefelsäure zu benutzen, allein ohne Erfolg, da die nach dem Durchgang des Inductionsstofses von den polarisirten Elektroden erzeugten Ströme bedeutende Störungen hervorriefen. Man hätte diesem Uebelstande wahrscheinlich durch besondere mechanische Vorrichtungen abhelfen können, aber es bietet sich ein einfacheres Mittel.

1. Die Anwendung alternirender Ströme zur Untersuchung zersetzbarer Leiter auf ihre galvanischen Eigenschaften.

Man vermeidet nämlich diese Nachwirkung der Polarisation vollständig, wenn man immer paarweise gleiche Inductionsstöfse in abwechselnder Richtung anwendet. Denn zwei entgegengesetzte Ströme von gleichem Integralwerth scheiden an jeder der Elektroden die beiden Bestandtheile des Elektrolyten in chemisch äquivalenten Mengen aus. Nimmt man an, dafs dieselben sich sofort wieder zu der ursprünglichen chemischen Verbindung vereinigen, so ist jede Elektrode nach dem Durchgange der beiden Ströme wieder im Anfangszustande; wobei natürlich vorausgesetzt wird, die Stärke des einzelnen Stofses bleibe unterhalb der Gränze, bei welcher eine Entbindung von Gasbläschen eintritt, und ferner, die Aufeinanderfolge geschehe so rasch, dafs nicht in der Zwischenzeit eine merkliche Menge des ausgeschiedenen Bestandtheiles durch Diffusion verschwinde. Sollte nun auch die Widervereinigung nicht momentan erfolgen, so weifs man doch aus den Versuchen von De la Rive und von Poggendorff, dafs sie in kurzer

Zeit geschieht, indem bei hinreichend raschem Wechsel kräftiger Ströme die Gasentwicklung aufhörte. Man sieht aber sogleich, dafs die Polarisation an beiden Elektroden gleich ist, wenn diese sich in symmetrischen Verhältnissen befinden, insbesondere also gleiche Gröfse haben, so dafs sie keinen Strom hervorbringen kann.

Es kommt folglich nur auf ein praktisches Mittel an, absolut gleiche entgegengesetzte Ströme von so kurzer Dauer und so rascher Aufeinanderfolge herzustellen, dafs die Polarisation während eines Stofses ohne Einfluſs ist. Offenbar entsprechen die durch einen rotirenden Magnet inducirten Ströme diesen Anforderungen am vollständigsten. Indem man die alternirenden Ströme längere Zeit fortsetzt, erhält man in der Ablenkung eines eingeschalteten Weber'schen Bifilardynamometers (bei welchem der Ausschlag von der Richtung des Stromes unabhängig ist) ein Mittel, ihre Intensität zu messen.

Die oben geforderte Symmetrie der Elektroden braucht übrigens nur näherungsweise hergestellt zu seyn. Denn sollte die längere Fortsetzung der alternirenden Ströme eine unsymmetrische Beschaffenheit der Elektroden zur Folge haben (oder sollten auch die letzteren von vornherein nicht polarisationsfrei seyn), so würde hierdurch der eine Stofs in demselben Maafse verstärkt werden, in welchem der entgegengesetzte abgeschwächt wird. Vorausgesetzt, dafs die elektromotorische Kraft der Polarisation ein kleiner Bruchtheil der inducirten Kraft ist, mufs die galvanometrische Totalwirkung dieselbe bleiben.

Endlich sieht man leicht ein, dafs die etwa vorhandenen störenden Wirkungen durch ein einfaches Mittel auf eine beliebig kleine Gröfse reducirt werden können, nämlich durch die *Vergröfserung der Elektroden*; denn die Polarisation mufs in unseren Verhältnissen ungefähr der Dichtigkeit des Stromes an den Elektroden proportional seyn. Auf *constante* Ströme mit erheblicher Polarisation angewandt, würde dieses Mittel ganz verfehlt seyn, indem man bei ihnen erfahrungsgemäfs nur dadurch leidlich ein-

fache Verhältnisse erreicht, dafs man die Polarisation auf ihr Maximum bringt.

Die frühere Literatur über das Verhalten der Elektrolyte gegen Inductionsströme, einzelne oder alternirende, fällt in die Zeit der Frage über Polarisation und Uebergangswiderstand. De la Rive sprach allerdings aus, dafs gegen alternirende magnet-elektrische Ströme die Flüssigkeiten sich einfacher verhalten würden, als gegen die constanten Ströme der Hydroketten, und stellte darüber eine Reihe von Versuchen mit der Saxton'schen Maschine an. Allein seine Ansicht fand auf keiner Seite Beifall; den Resultaten, welche freilich wegen des unvollkommenen Messungsmittels den Anspruch auf Genauigkeit nicht erheben konnten, wurde widersprochen, indem andere Beobachter zu abweichenden Resultaten kamen. So wies Lenz nach, dafs *einzelne* Inductionsströme in zersetzbaren Leitern eine analoge Schwächung erfuhren, wie die constanten Ströme. Poggendorff fand ein ähnliches Resultat für die alternirenden Ströme der Saxton'schen Maschine. Vorsselmann de Heer suchte dieses Verhalten als nothwendig abzuleiten [1]).

Es ist zu beachten, dafs die jetzigen reineren Vorstellungen über die Polarisation der Elektroden erst die Frucht der erwähnten und einer Reihe von folgenden Arbeiten gewesen sind; anderenfalls würde man schon damals die Verhältnisse, unter denen der Einflufs der Polarisation durch alternirende Ströme in der That immer zu vermeiden ist, erkannt haben. Eine Anwendung davon auf genaue und bequeme Widerstandsbestimmung von Flüssigkeiten zu machen, wäre freilich dennoch damals nicht möglich gewesen, indem es an einem feinen, auch auf schwache Ströme anwendbaren Messungsmittel fehlte.

1) De la Rive, diese Ann. Bd. 45, S. 176; Bd. 54, S. 244. — Lenz, Ebd. Bd. 48, S. 395. — Poggendorff, Ebd. Bd. 52, S. 504. — Vorfselmann de Heer, Ebd. Bd. 53, S. 40.

2. Apparate und Beobachtungsmethode.

Zur Hervorbringung alternirender Ströme wurde einer der Inductoren benutzt, welche zu den Versuchen von Weber und R. Kohlrausch über elektrische Schwingungen[1]) hergestellt worden waren. Er besteht aus einem Magnet, welcher in der Gestalt einer Stahlscheibe von etwa 40^{mm} Durchmesser an der Axe einer Sirene befestigt ist und innerhalb eines Multiplicators in Rotation versetzt wird. Die Bewegung der Sirene geschieht in gewöhnlicher Weise durch ein Gebläse. Zur Bestimmung der Umdrehungszahl in der Secunde und um die Drehungsgeschwindigkeit constant zu erhalten, wird der von der Sirene gegebene Ton mittels eines Satzes von Orgelpfeifen geprüft, welche mit dem Gebläse in Verbindung gesetzt werden können.

Ueber den Inductor ist zu bemerken, dafs der Multiplicator aus zwei neben einander stehenden je 30^{mm} breiten Theilen besteht. Der Raum, welcher zwischen den Drahtwindungen beider Hälften freigelassen war, um der Axe der Sirene Spielraum zu geben, beträgt 15^{mm}. Die nahezu rechteckigen Windungen haben im Mittel einen horizontalen Durchmesser von 75^{mm}, einen verticalen von 27^{mm}. Der Widerstand der bei den Versuchen neben einander eingeschalteten Drähte der beiden Hälften ist gleich 30,0 Quecksilbereinheiten.

Zur Beobachtung der Inductionsströme diente ein sehr empfindliches Weber'sches *Bifilardynamometer*, dessen anderthalb Meter lange Aufhängungsdrähte an einem Balken der Zimmerdecke befestigt waren. Der Abstand der Millimeterscale von dem Spiegel der Bifilarrolle betrug etwa 3 Meter.

In den Leitungskreis waren zwei Commutatoren eingeschaltet, welche neben dem Beobachtungsfernrohre standen. Der eine diente zum abwechselnden Einschalten der Flüssigkeit und des Rheostaten. Der andere erlaubte, die Stromrichtung in der Bifilarrolle allein umzukehren, also den Ausschlag nach gröfseren oder kleineren Zahlen zu lenken.

1) W. Weber, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. Bd. 6, S. 699.

Sein vorzüglicher Zweck war, die Schwingungen rasch beruhigen zu können. Aufserdem wurde er bei schwachen Ausschlägen benutzt, um deren Beobachtung durch Verdoppelung zu verfeinern, zum Beispiel zur Prüfung der Flüssigkeit auf eine etwaige constante Polarisation der Elektroden. (Es mag hier bemerkt werden, dafs eine solche niemals beobachtet werden konnte.)

Ein einzelner Beobachter konnte die Fernrohrbeobachtungen und das Umschalten ausführen und zugleich das Gebläse in Gang erhalten, wenn letzteres mit voller Kraft in Thätigkeit gesetzt wurde. War, um die Umdrehung der Sirene bei kleinerer Rotationsgeschwindigkeit zu erhalten, eine concentrirte Aufmerksamkeit nothwendig, so wurden Ablesung und Umschaltung von einem Zweiten ausgeführt.

Da die ablenkende Wirkung des Stromes auf das Dynamometer dem Quadrate seiner Intensität proportional ist, so würde für die wirkliche Messung der Intensität eines Stromes von periodischer Stärke eine genaue Kenntnifs seiner Vertheilung auf die einzelnen Zeiten nothwendig seyn. Hierzu wäre vorauszusetzen die Kenntnifs erstens der von dem Magnete in jedem Theile seiner Bahn ausgeübten elektromotorischen Kraft, und zweitens der Inductionswirkungen, welche aus der wechselnden Stromstärke in den Solenoiden entspringen; zwei Forderungen, denen nicht mit der nothwendigen Genauigkeit genügt werden kann.

Daher mufste von den Widerstandsbestimmungen, welche sich auf Stromm*essung* gründen, Abstand genommen werden. Es bleiben also Differentialmultiplicator, Wheatstone'sche Combination und directe Vergleichung durch Substitution. Die ersteren beiden Methoden scheinen aber ein eigenthümliches Hindernifs darin zu finden, dafs der Ausschlag des Dynamometers dem *Quadrate* der Stromstärke proportional ist. Daraus folgt nämlich, dafs in der Nähe des Nullpunktes die Aenderung des Ausschlages mit zunehmendem Strome äufserst gering, und zweitens, dafs die Richtung des Ausschlages von der Stromrichtung unabhängig ist. Die Anwendung der Nullmethoden würde daher höchst complicirt

und voraussichtlich ungenau ausfallen [1]). Daher ist die einfache Substitution gewählt worden, wonach der Widerstand der Flüssigkeitssäule gleich demjenigen des Rheostaten ist, mit welchem sie in der Leitung vertauscht werden mufs, um denselben Ausschlag des Bifilar zu geben.

Da die Widerstände auf das Quecksilber reducirt werden sollten, so wäre die Anwendung einer zur Disposition stehenden Siemens'schen Scale von 1 bis 10000 Einheiten zu den Beobachtungen sehr bequem gewesen. Leider ist diese Anwendung unthunlich wegen der Inductionswirkungen der alternirenden Ströme in den Drahtrollen [2]). Daher wurde direct zu den Beobachtungen ein durch Hinzufügung einer Anzahl gröfserer Widerstände hinreichend erweiterter Dubois'scher Rheochord benutzt, dessen Angaben schliefslich mit Hülfe der Siemens'schen Scala auf das Quecksilber reducirt worden sind. Sämmtliche in diesem Aufsatze vorkommende Zahlen bedeuten Quecksilbereinheiten.

Schliefslich ist noch über die Ausführung der Beobachtungen selbst eine allgemeine Bemerkung vorauszuschicken.

Da es an einem Regulator für die Umdrehung der Sirene fehlte, mufste die letztere durch Nachhelfen an dem Gebläse aus freier Hand constant erhalten werden, wobei kleinere Schwankungen sich bei längerer Dauer der Beobachtung nicht vermeiden lassen. Die hierdurch entstehende Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mufste durch die Beobachtungsmethode eliminirt werden.

1) Es ist dabei übersehen worden, dafs man den Schwierigkeiten entgeht, wenn man die beiden Rollen des Dynamometers in *verschiedene* Zweige der Leitung bringt. Dadurch werden die obigen Methoden ebenso leicht anwendbar, wie bei dem gewöhnlichen Galvanometer, was die beabsichtigte Ausdehnung der Messungen auf andere Flüssigkeiten wesentlich erleichtern wird.

2) Anmerkung während des Druckes. Nach einer erst eben erhaltenen Mittheilung des Hrn. Dr. Siemens ist auch dieses Hindernifs in Wirklichkeit nicht vorhanden, denn seine Widerstandsrollen werden »bifilar« gewickelt, d. h. sie bestehen aus zwei mit einander aufgewickelten Drähten, welche der Strom in entgegengesetzter Richtung durchläuft.

Zu diesem Zwecke konnte der Umschalter, durch welchen Flüssigkeit und Rheostat mit einander vertauscht wurden, so rasch umgelegt werden, dafs die Unterbrechung des Stromes keine erheblichen Schwankungen der abgelenkten Bifilarrolle hervorbrachte, deren Schwingungsdauer 10 Secunden betrug. Der Beobachter führte nun diese Umschaltung nach je zwei Schwingungen aus. Bei bekannter Dämpfung der Bifilarrolle läfst sich aus je zwei auf einander folgenden Umkehrpunkten die zugehörige Ruhelage berechnen. In unserem Falle war die Dämpfung so schwach, dafs das arithmetische Mittel genommen werden konnte. Die hieraus entstehenden kleinen Abweichungen treffen beide Beobachtungen in demselben Sinne und sind ohne Einflufs auf das Resultat.

So erhielt man in Zeit-Intervallen von 20 Secunden die Einstellung des Dynamometers abwechselnd für eingeschaltete Flüssigkeit und eingeschalteten Rheostat. Die Schwankungen der Tonhöhe, welche, wie bemerkt, in der Regel langsam verlaufen, werden alsdann eliminirt, wenn man das Mittel aus zwei benachbarten Einstellungen (Flüssigkeit) mit der zwischenliegenden Einstellung (Rheostat) combinirt. In der Regel wurden bei einem Satze fünf von den ersteren und vier von den letzteren Einstellungen (zusammen 18 Umkehrpunkte) beobachtet [1]).

Durch zwei solche Beobachtungssätze wurde nun der Ausschlag (Flüssigkeit) mit dem Ausschlag bei zwei um eine oder einige Einheiten verschiedenen Rheostatenwiderständen verglichen und durch ein einfaches Interpolationsverfahren der Rheostatenwiderstand ermittelt, welcher dem der Flüssigkeit gleich ist.

Zur Erläuterung kann folgendes mit allen Details wiedergegebenes Beispiel dienen. Dasselbe ist absichtlich so gewählt, dafs in den einzelnen Beobachtungen die von Ver-

1) Die Umständlichkeit dieses Verfahrens fällt weg, wenn man in Zukunft die Wheatstone'sche Combination anwendet, wodurch künftige Beobachtungen bei derselben Genauigkeit wesentlich einfacher ausfallen werden.

änderung der Tonhöhe herrührenden Schwankungen hervortreten.

In den Zahlen sind überall die Ablenkungen aus der ohne Strom stattfindenden Ruhelage in Scalentheilen gegeben, um die Abweichungen mit den Gesammtausschlägen vergleichen zu können. Für die Berechnung ist es offenbar nicht nöthig, die Ruhelage anzubringen, ja nur dieselbe zu kennen, sondern man führt die Rechnung mit den directen Scalenablesungen.

Erster Satz. Widerstand im Rheostaten = 115,34 Q. E.

Elongationen des Dynamometers bei Einschaltung von Schwefelsäure		Rheostat		Ablenkung Schwefelsäure	Rheostat	Zusammengehörige Ablenkung Schwefelsäure	Rheostat	Unterschied
405,4	332,5			368,95				
		408,1	333,5		370,80	369,47	370,80	—1,37
404,5	335,5			370,00		370,00	370,95	—0,95
		406,1	336,1		371,10	369,93	371,10	—1,23
403,0	336,7			369,85		369,85	371,28	—1,43
		405,2	337,7		371,45	369,83	371,45	—1,62
401,6	338,0			369,80		369,80	371,55	—1,75
		404,6	338,7		371,65	370,15	371,65	—1,50
401,0	340,0			370,50				
					Mittel =	369,85	371,25	—1,40

Zweiter Satz. Widerstand im Rheostaten = 111,69 Q. E.

417,9	326,0			371,95				
		431,4	326,7		379,05	370,73	379,05	—8,32
413,9	325,1			369,50		369,50	378,03	—8,53
		427,0	327,0		377,00	369,48	377,00	—7,52
410,9	327,9			369,45		369,45	376,80	—7,35
		424,2	329,0		376,60	369,28	376,60	—7,32
409,0	329,2			369,10		369,10	377,00	—7,90
		422,8	332,0		377,40	369,83	377,40	—7,57
408,1	333,0			370,55				
					Mittel =	369,63	377,41	—7,78

Hieraus folgt der Widerstand der Flüssigkeit gleich

$$115{,}34 + \frac{115{,}34 - 111{,}69}{7{,}78 - 1{,}40} \cdot 1{,}40 = 116{,}14.$$

3. Ableitung der Gesetze für die durch den rotirenden Magnet erzeugten Ströme und ihre Wirkung auf das Bifilardynamometer.

Im vorigen Abschnitt ist auf die Schwierigkeiten hingewiesen worden, welche einer ganz strengen Berechnung der durch den rotirenden Magnet inducirten Ströme und des Ausschlages des Dynamometers entgegenstehen. Leicht ist dagegen die Rechnung unter etwas vereinfachten Voraussetzungen, welche, wie sich zeigen wird, der Wahrheit sehr nahe kommen. Die Ableitung soll ein Mittel geben, bei der Prüfung des Ohm'schen Gesetzes die elektromotorische Kraft des Inductors nach absolutem Maafse zu bestimmen.

Das Grundgesetz der Induction durch bewegte Magnete läfst sich bekanntlich so aussprechen: Wenn ein Stromleiter, welcher von dem Strome Eins durchflossen wird, auf einen Magnetpol nach irgend einer Richtung die Kraft-Componente p ausübt, so inducirt derselbe Magnetpol, wenn er mit einer Geschwindigkeit c in dieser Richtung rückwärts bewegt wird, in dem Leiter eine elektromotorische Kraft $= p \cdot c$. Dieser Satz gilt ebenfalls für den um seinen Mittelpunkt gedrehten Magnet, wenn man für p das vom Strome Eins auf ihn ausgeübte Drehungsmoment und für c die Winkelgeschwindigkeit setzt.

Man sieht aus den im vorigen Abschnitt angegebenen Dimensionen des Multiplicators, dafs die magnetische Kraft, welche ein durchgehender constanter Strom ausüben würde, in der Umgebung des Mittelpunktes, wo der rotirende Magnet sich befindet, sich sehr wenig ändert. Innerhalb des von dem Magnet eingenommenen Kreises kann man sie mit einem geringen Fehler als constant betrachten. Dann ist das von dem Strome ausgeübte Drehungsmoment proportional dem Sinus des Winkels φ, welchen die magnetische Axe mit der rechtwinklig zu den Drahtwindungen durch die Drehungsaxe des Magnets gelegten Ebene bildet. Demselben Sinus ist also auch die durch den rotirenden Magnet inducirte elektromotorische Kraft E proportional.

Die Drehungsgeschwindigkeit ist der Umdrehungszeit

umgekehrt proportional. Nennt man die letztere 2τ (τ die Dauer eines Inductionsstofses), so hat man also

$$E = \frac{k}{\tau} \sin \varphi,$$

worin k eine Constante des Inductors, nämlich die elektromotorische Kraft bedeutet, welche bei einer Umdrehungsdauer von 2 Secunden in dem Augenblick inducirt wird, wo die magnetische Axe den Windungen parallel ist.

Rechnet man die Zeit t von dem Augenblick an, in welchem $\varphi = 0$ ist, so kann man schreiben

$$E = \frac{k}{\tau} \sin \frac{\pi}{\tau} t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Zu der von dem bewegten Magnet inducirten mufs nun noch die durch Stromänderung ausgeübte elektromotorische Kraft E' hinzugefügt werden, welche, da der Strom mehrere Solenoïde zu durchlaufen hat, bei raschem Stromwechsel sehr erheblich wird. Diese Kraft steht mit der Geschwindigkeit der Stromänderung im Verhältnifs, und man kann sie schreiben

$$E' = - g \frac{di}{dt},$$

wo g eine für unsere Leitung constante Zahl ist.

Nennt man den Widerstand des Leitungskreises w, so ist daher die Stromstärke i zur Zeit t

$$i = \frac{k}{w\tau} \sin \frac{\pi}{\tau} t - \frac{g}{w} \frac{di}{dt}.$$

Das Integral dieser Gleichung ist, da man das eigentlich hinzukommende Glied mit e^{-} für jedes endliche t gleich Null annehmen mufs [1])

$$i = \frac{k}{\sqrt{w^2\tau^2 + g^2\pi^2}} \sin\left(\frac{\pi}{\tau} t - \operatorname{arc\,tang} \frac{g\pi}{w\tau}\right).$$

Verlegt man den Anfangspunkt der Zeitrechnung auf den Augenblick, in welchem die magnetische Axe des rotirenden Magnets den Winkel $\operatorname{arctg} \frac{g\pi}{w\tau}$ mit der auf den Windungen senkrechten Ebene bildet, so erhält man

1) Vgl. W. Weber, Abh. d. K. Sächs. Ges. d. Wiss. Bd. 6, S. 637.

$$i = \frac{k \sin \frac{\pi}{\tau} t}{\sqrt{w^2 \tau^2 + g^2 \pi^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Wenn die Stöfse sich nun in unmittelbarer Aufeinanderfolge so rasch wiederholen, dafs die Dauer des Stofses gegen die Schwingungsdauer der Bifilarrolle (10 Secunden in unserem Falle) sehr klein ist, so erfährt die letztere eine dauernde Ablenkung, welche sich so bestimmt:

Man kann das von einem Strome im Dynamometer auf die bewegliche Rolle ausgeübte Drehungsmoment, so lange die Ablenkungen klein sind, dem Quadrate der Stromstärke proportional setzen. Das von dem Strome Eins ausgeübte Drehungsmoment sey unter dieser Bedingung $= b$. Das statische Drehungsmoment der Fäden sey $= -c$ für den Ablenkungswinkel $= 1$ Scalentheil, so ist es für einen kleinen Ablenkungswinkel von A Scalentheilen

$$= -cA.$$

Von einem *constanten* Strome J würde demnach die Ablenkung

$$A = \frac{b}{c} J^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

hervorgebracht werden.

Der *veränderliche* Strom des Inductionsstofses theilt der Bifilarrolle in der Zeit dt eine Angulargeschwindigkeit mit, welche, wenn M das Trägheitsmoment der Rolle, gleich ist

$$\frac{b}{M} i^2 dt = \frac{b}{M} \frac{k^2 \sin^2 \frac{\pi}{\tau} t}{w^2 \tau^2 + g^2 \pi^2} dt.$$

Die von der statischen Directionskraft der Fäden bei einem Ablenkungswinkel von α Scalentheilen in der Zeit dt mitgetheilte Angulargeschwindigkeit ist

$$-\frac{c}{M} \alpha dt.$$

Also ist die während eines Inductionsstofses mitgetheilte Geschwindigkeit

$$\int_0^t \left(\frac{b}{M} i^2 - \frac{c}{M} \alpha \right) dt = \frac{\tau}{M} \left(\frac{b}{2} \frac{k^2}{w^2 \tau^2 + g^2 \pi^2} - c\alpha \right)$$

vorausgesetzt, dafs man α während der kurzen Zeit τ als constant betrachten kann. Soll also die Rolle in Ruhe seyn, so ist

$$\frac{b}{2}\,\frac{k^2}{w^2\tau^2+g^2\pi^2}-c\alpha=0$$

$$\alpha=\tfrac{1}{2}\frac{b}{c}\,\frac{k^2}{w^2\tau^2+g^2\pi^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

4. Numerische Bestimmungen für den Inductor.

Um den Zahlenwerth für die Constanten der vorigen Formel, von denen $\frac{b}{c}$ die Empfindlichkeit des Dynamometers, k die elektromotorische Kraft des Inductors, g die Dämpfung der Ströme in den Solenoïden unserer Leitung bestimmt zu ermitteln, wurde zunächst der Strom eines Grove'schen Elementes unter Einschaltung eines bekannten grofsen Widerstandes durch das Dynamometer geleitet und der Ausschlag beobachtet. Es fand sich, wenn der gesammte Widerstand der Leitung 2110 Q. E. betrug, der Ausschlag $A=34{,}4$ Scalentheile. Da die elektromotorische Kraft Grove in einer Leitung vom Widerstand $=1$ Q. E. den Strom 17,9 nach absolutem magnetischen Maafse hervorbringt [1]), so war in unserem Falle $J=\frac{17{,}9}{2110}=0{,}00848$. Hieraus ergiebt sich die mit $\frac{b}{c}$ bezeichnete Empfindlichkeit des Dynamometers aus Gleichung (3) (vor. Abschnitt)

$$\frac{b}{c}=\frac{A}{J^2}=\frac{34{,}4}{0{,}00848^2}=478000.$$

Ferner wurde der Ausschlag α des Dynamometers bei verschiedener Rotationsgeschwindigkeit des Magnetes beobachtet. Es fand sich

1) Diese Ann. Bd. 135, S. 124.

Ton der Sirene	Zahl der Umdrehungen in 1 Secunde $= n$	Dauer des Inductionsstofses in Secunden $= \tau$	Ausschlag des Dynam. in Scalentheilen $= \alpha$
d	9,1	0,0550	3,0
as	12,8	0,0390	6,3
d_1	18,1	0,0275	12,5
as_1	25,7	0,0195	24,2
d_2	36,3	0,0137	46,9
as_2	51,3	0,00975	85,5
d_3	72,6	0,00689	151,1

Der Gesammtwiderstand der Leitung war hierbei $=407$ Q. E. Durch diese Beobachtungen finden sich die Constanten k und g in der Formel

$$\alpha = \tfrac{1}{2}\frac{b}{c}\frac{k^2}{w^2\tau^2+g^2\pi^2} = 239000\frac{k^2}{407^2.\tau^2+g^2\pi^2}$$

$$k = 0{,}0824 \qquad g = 0{,}568.$$

Die gute Uebereinstimmung der hiermit berechneten und der beobachteten Werthe beweist, dafs die im vorigen Abschnitt der Rechnung zu Grunde gelegten Voraussetzungen erlaubt waren. Man findet nämlich

α beob.	3,0	6,3	12,5	24,2	46,9	85,5	151,1
α ber.	3,2	6,4	12,6	24,5	46,8	85,7	146,7.

Wir haben also gefunden, dafs die von dem gedrehten Magnet inducirte elektromotorische Kraft, wenn τ die Dauer der halben Umdrehung bedeutet, dargestellt wird durch

$$E = \frac{0{,}0824}{\tau}\sin\varphi$$

wo φ den Winkel der magnetischen Axe des gedrehten Magnets mit der Axe des Multiplicators bedeutet. Als Einheit der elektromotorischen Kraft gilt dabei diejenige, welche in einem Schliefsungskreise von 1 Q. E. Widerstand den Strom Eins nach absolutem magnetischen Maafse erzeugt (nach welcher Einheit die elektromotorische Kraft Grove $= 17{,}9$ ist.)

Es ist demnach das Maximum der Kraft, in dem Augenblicke, wo die magnetische Axe den Windungen parallel ist,

$$\frac{0{,}0824}{\tau}$$

wofür, wenn n die Anzahl der Umdrehungen in 1 Secunde bezeichnet, gesetzt werden kann

$$0{,}165 \,.\, n \text{ oder auch } \frac{n}{109} \times \text{Grove.}$$

Die mittlere elektromotorische Kraft ist demnach (ohne Rücksicht auf das Vorzeichen)

$$\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} E\,dt = \frac{2}{\pi}\,\frac{0{,}0824}{\tau} = \frac{0{,}0524}{\tau}$$

wofür man setzen kann

$$0{,}1049 \,.\, n \text{ oder auch } \frac{n}{171} \times \text{Grove.}$$

Bei der gröfsten Geschwindigkeit des Magnets von 73 Umdrehungen in der Secunde ist also die mittlere elektromotorische Kraft $= \frac{3}{7}$ von der eines Grove'schen oder $\frac{3}{4}$ von der eines Daniell'schen Elementes.

Nach der Bestimmung von k und g ist es leicht, die ganze während eines Inductionsstofses durch den Querschnitt der Kette gegangene Elektricitätsmenge e zu berechnen, um einen Ueberschlag über die Menge der Zersetzungsproducte eines Inductionsstofses zu erhalten. Wenn nämlich der in Quecksilbereinheiten ausgedrückte Widerstand der Schliefsung $= w$ ist, so findet sich diese Elektricitätsmenge (ohne Rücksicht auf das Vorzeichen)

$$e = \int_0^{\tau} i\,dt = \int_0^{\tau} \frac{k \sin\frac{\pi}{\tau}t}{\sqrt{w^2\tau^2 + g^2\pi^2}}\,dt = \frac{2}{\pi}\,\frac{k}{\sqrt{w^2 + g^2\frac{\pi^2}{\tau^2}}}$$

wobei die Elektricitätsmenge gleich 1 gesetzt ist, welche bei der Einheit des Stromes nach magnetischem Maafse in 1 Secunde durch den Querschnitt der Kette geht, oder diejenige, welche, durch Wasser geleitet, $0{,}00933^{mgr}$ Wasser zersetzt.

Bei den später folgenden Widerstandsbestimmungen der Schwefelsäure betrug der Widerstand der Flüssigkeitssäule,

wenn die Säure das Maximum des Leitungsvermögens hatte, 105 Q. E.; Inductor und Dynamometer zusammen haben aufserdem den Widerstand 138. Umdrehungszahl in einer Secunde war 76, also $\tau = \frac{1}{152}$. Die durch einen Inductionsstofs zersetzte Wassermenge beträgt also dann

$$0{,}0933 \cdot \frac{2}{\pi} \frac{0{,}0824}{\sqrt{243^2 + 0{,}568^2 \cdot \pi^2 \cdot 152^2}} = \frac{1}{741000} \text{ Mgr.}$$

wonach an der positiven Elektrode $\frac{1}{1227}$ Cubmillim. Sauerstoff und an der negativen $\frac{1}{613}$ Cubikmillim. Wasserstoff ausgeschieden wird.

5. Herstellung und experimentelle Prüfung von Verhältnissen, unter welchen der Einfluſs der Polarisation ausgeschlossen ist.

Die elektromotorische Kraft der Polarisation durch die eben berechneten Mengen der ausgeschiedenen Gase wird offenbar um so kleiner, je gröfser die Elektroden. Wie grofs letztere genommen werden müssen, um die Polarisation vernachlässigen zu können, läfst sich nur durch den Versuch entscheiden, weil numerische Bestimmungen der elektromotorischen Kraft sehr dünner Gasschichten bis jetzt fehlen. Die Prüfung wird in entscheidender Weise ausgeführt, indem man mit verschiedenen Geschwindigkeiten des Inductors beobachtet. Ist die Polarisation verschwindend klein, so mufs es einen metallischen Leiter geben, welcher die Flüssigkeit bei jeder Geschwindigkeit vertritt. Umgekehrt ist der Nachweis hiervon ausreichend, denn der Einfluſs der Polarisation, wenn ein solcher vorhanden wäre, mufs desto stärker hervortreten, je geringer die Drehungsgeschwindigkeit, das heifst, je geringer die elektromotorischen Kräfte sind, welche den Strom erzeugen.

Die Platinelektroden, mit denen die ersten Versuche angestellt wurden, hatten eine Fläche von je $108^{\square mm}$. Sie tauchten in eine 900^{mm} lange U-förmige mit Schwefelsäure gefüllte Röhre. Wie sich aus den am Schlusse des vorigen Paragraphen angegebenen Zahlen ergiebt, wurde also durch einen Inductionsstofs jedes Quadrat = Millimeter der posi-

tiven Elektrode mit $\frac{1}{135000}$ Cubikmillim. Sauerstoff, diesen in gasförmigem Zustande vorausgesetzt, beladen.

Wider Erwarten fand sich eine sehr grofse Abweichung der Flüssigkeit von dem metallischen Leiter. Bei langsamer Drehung des Inductors (10 Umdrehungen in 1 Secunde) war der Ausschlag bei eingeschalteter Schwefelsäure fast verschwindend, während 70 Q. E. statt ihrer noch 15 Scalentheile ergaben. Umgekehrt fand sich der Ausschlag mit der Schwefelsäure bei der gröfsten Geschwindigkeit des Magnets (77 Umdrehungen) bedeutend gröfser, als mit 70 Q. E.

Dieses überraschende Resultat läfst zwei Deutungen zu. Entweder sind die elektromotorischen Kräfte so geringer Gasüberzüge wie die eben genannten, an Gröfse von derselben Ordnung wie die elektromotorischen Kräfte der Hydroketten, oder man müfste Zweifel an der Richtigkeit der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte hegen. Für die letztere Annahme schien Anfangs ein zweiter Umstand zu sprechen, dafs nämlich nach den Resultaten der Versuche bei raschem Stromwechsel *kleine* Elektroden der Stärke der hervorgebrachten Ströme günstig zu seyn scheinen; denn die Ausschläge des Dynamometers waren bei den hohen Tönen der Sirene *gröfser*, als sie bei Anwendung unserer Säule von Schwefelsäure bei völliger Vermeidung der Polarisation zu erwarten waren.

Es genüge hier, dieſs merkwürdige Factum hervorgehoben zu haben. Eine vorläufig angestellte Rechnung scheint in der That zu ergeben, dafs alternirende Ströme unter Umständen durch die Polarisation verstärkt werden, so dafs die erwähnte Erscheinung ganz auf Rechnung der letzteren gesetzt werden kann. Vielleicht läfst sich aus den Versuchen eine nicht unwichtige Erweiterung der Kenntnisse über die elektromotorische Kraft der Gase entnehmen.

Die folgenden Versuche wurden mit Platin-Elektroden von je 2900$^{\square mm}$ Fläche angestellt [1]). Dieselben waren auf

1) Die Rechnung ergiebt, dafs die Wirkung der Polarisation auf die Ausschläge des Dynamometers bei kleiner Drehungsgeschwindigkeit des Inductors etwa der zweiten Potenz der Gröfse der Elektroden umge-

dem Boden zweier Gefäfse angebracht, indem die Zuleitungsdrähte durch eine Durchbohrung des Bodens geführt waren. Die Gefäfse, sowie die sie überbrückende Röhre waren mit Schwefelsäure gefüllt.

Die Resultate einer Versuchsreihe, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, lieferten den Beweis, dafs die Schwefelsäure sich jetzt den alternirenden Strömen gegenüber wie ein metallischer Leiter verhielt.

Ton der Sirene	*Dis*	*dis*	dis_1	a_1	dis_2	a_2	dis_3
Umdrehungszahl	4,8	9,6	19,2	27,2	38,4	54,4	76,9
Ausschlag Flüss.	2,4	10,2	43,4	80,3	140,2	241,3	359,4
Ausschlag Metall.	2,7	10,5	42,5	89,1	141,3	239,9	360,8
Unterschied	— 0,3	—0,3	+0,9	+0,2	—1,1	+1,4	—1,4.

Hierdurch wird also gezeigt, wie Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten mit Ausschlufs der Störungen durch Polarisation auszuführen sind. Für die im letzten Abschnitt mitzutheilenden Widerstandsbestimmungen der verdünnten Schwefelsäure mag hier angemerkt werden, dafs zu der obigen Prüfung Schwefelsäure vom Maximum des Leitungsvermögens in derselben Glasröhre angewandt wurde, welche später zu den Widerstandsbestimmungen diente. Hiernach kann bei den anderen Concentrationen, weil durch dieselbe elektromotorische Kraft weniger Elektricität bewegt wird, auch ein Einfluſs der Polarisation um so weniger auftreten.

kehrt proportional zu erwarten ist, wonach dieser Einfluſs bei den grofsen Elektroden auf etwa $\frac{1}{700}$ desjenigen bei den kleinen Elektroden zu veranschlagen ist.

(Schluſs im nächsten Heft.)

VI. *Ueber neue Schwefelsalze;* *von R. Schneider.*

(Zweite Abhandlung.)

Nachdem ich in der vorigen Abhandlung (s. Bd. 136, S. 460 dieser Annalen)

1. Schwefelkalium-Schwefeleisen und
2. Schwefelkalium-Schwefelwismuth

beschrieben habe, lasse ich jetzt weitere Angaben über einige der bereits angekündigten Schwefelsalze folgen.

3. Schwefelsilber-Schwefeleisen.

Das früher von mir beschriebene Schwefelkalium-Schwefeleisen zeigt ein sehr bemerkenswerthes Verhalten gegen salpetersaures Silber. Versetzt man nämlich jenes Schwefelsalz, nachdem es in destillirtem Wasser vertheilt worden ist, unter stetem Umrühren mit einer verdünnten Auflösung von Silbernitrat, so findet sofort Einwirkung statt: die Anfangs rothbraune Kalium-Verbindung färbt sich schnell dunkler, allmählich ganz dunkel braunschwarz und es verschwindet bis zu einem bestimmten Punkte das zugesetzte Silber schnell aus der Lösung, wobei diese letztere übrigens dauernd neutrale Reaction zeigt. Fügt man solange Silberlösung in kleinen Portionen hinzu, bis das Silber *nicht mehr schnell* aus der Flüssigkeit verschwindet, so hat man für 1 Mol. der ursprünglichen Kalium-Verbindung sehr nahe 2 Mol. Silbernitrat verbraucht.

Die Lösung enthält in diesem Zeitpunkte, abgesehen von dem geringen Ueberschufs des zugesetzten Silbersalzes und einer sehr geringen, unwesentlichen Menge von Eisen, nur salpetersaures Kalium. Es findet demnach bei der Einwirkung des salpetersauren Silbers auf Schwefelkalium-Schwefeleisen ein einfacher Austausch des Silbers gegen das Kalium nach äquivalenten Mengen statt. Zum Beweise dafür mögen die folgenden Zahlen dienen:

1) 0,504 Grm. Schwefelkalium-Schwefeleisen in der vorstehend beschriebenen Weise behandelt, gebrauchten 34 CC. Silberlösung, die im CC. 0,01 Grm. Silber enthielt.

2) 1,011 Grm. gebrauchten bei gleicher Behandlung 68,5 CC. derselben Silberlösung.

	Schwefelkalium-Schwefeleisen	Darin enthaltene K.-menge	Dem entsprechende Ag.-menge	Verbrauchte Ag.-menge
1.	0,504 Grm.	0,1235 Grm.	0,342 Grm.	0,340 Grm.
2.	1,011 »	0,2476 »	0,683 »	0,685 »

Hiernach ist klar, dafs die Wirkung des Silbernitrats auf das Schwefelkalium-Schwefeleisen im Sinne der folgenden Zeichen verläuft:

$$K_2 Fe_2 S_4 + 2 Ag NO_3 = 2K NO_3 + Ag_2 Fe_2 S_4.$$

Dem entspricht auch die Ausbeute an Schwefelsilber-Schwefeleisen; dieselbe betrug bei den verschiedenen Bereitungen für 1 Theil der angewandten Kalium-Verbindung etwas mehr als 1,4 Theile; sie soll nach der obigen Zersetzungsgleichung 1,42 Theile betragen.

Dafs die bei der hier beschriebenen Reaction erhaltene Substanz nicht etwa nur ein Gemenge von Schwefelsilber und Eisensesquisulfuret ist, sondern eine wahre chemische Verbindung beider, ein wahres Schwefelsalz, dafür bietet allein schon ihr äufseres Ansehen genügende Gewähr: sie stellt sich unter dem Mikroskop als ein durchaus homogenes Aggregat dunkelschwarzbrauner, langer, dünner Krystalle dar, die die Form des Schwefelkalium-Schwefeleisens unverändert beibehalten haben und die demnach mit Recht als wahre Pseudomorphosen nach dieser Verbindung bezeichnet werden können.

Bei der Analyse der neuen Silberverbindung wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,650 Grm. (bei 100° getrocknet), durch Salpetersäure zersetzt, gaben 0,406 Grm. Chlorsilber und 0,220 Grm. *Eisenoxyd*.

2) 0,693 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,434 Grm. Chlorsilber und 0,236 Grm. Eisenoxyd.

3) 0,394 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,778 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen führen zu der einfachen Aequivalent-Formel: AgS, Fe_2S_3, die sich im Sinne der modernen Schule folgendermaafsen gestaltet:

$$\left.\begin{matrix}Ag\\ \overset{VI}{Fe_2}\\ Ag\end{matrix}\right\} S_4 \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix}S-Ag\\ \overset{VI}{Fe_2}\equiv S_2\\ S-Ag\end{matrix} \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix}Ag\\ |\\ S\\ |\ \overset{VI}{}\\ S=Fe_2=S\\ |\\ S\\ |\\ Ag\end{matrix}$$

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
$Ag_2 = 216$	— 47,38 Proc.	47,03	46,84	—
$Fe_2 = 112$	— 24,56 »	23,70	23,77	—
$S_4 = 128$	— 28,06 »	—	—	27,11
456	100,00.			

Die Eigenschaften des Schwefelsilber-Schwefeleisens sind folgende:

Lange biegsame, etwas platt gedrückte, ziemlich lebhaft glänzende Krystallnadeln von fast eisenschwarzer Farbe, bei starker Beleuchtung unter dem Mikroskop braunes Licht reflectirend. Bei mittlerer Temperatur an trockner Luft unveränderlich, färbt sich die Verbindung, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, an einzelnen Stellen rostbraun, was auf einer partiellen Oxydation des Schwefeleisens zu beruhen scheint.

Von stark verdünnter Salzsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angegriffen und sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Schwefelkalium-Schwefeleisen, das in Berührung selbst mit der dünnsten Salzsäure sofort Schwefelwasserstoff entwickelt. Concentrirte Salzsäure dagegen wirkt, besonders schnell beim Er-

wärmen, unter Auftreten von Schwefelwasserstoff zersetzend auf die Silber-Verbindung ein.

Im trocknen Glasrohr bis zum Glühen erhitzt, schmilzt diese, indem sie zugleich einen ziemlich starken Sublimat von Schwefel giebt; der erstarrte Rückstand, der ziemlich hart und auf dem Bruch schwach metallglänzend ist, scheint ein Gemenge von Einfach-Schwefeleisen und metallischem Silber zu seyn.

Das Schwefelsilber-Schwefeleisen ist die dem Kupferkies analoge Silber-Verbindung, es kann als Kupferkies aufgefafst werden, worin die zweiwerthige Gruppe Cu_2 durch zwei Atome Silber vertreten ist.

Fügt man zu 1 Mol. Schwefelkalium-Schwefeleisen mehr als 2 Mol. salpetersaures Silber, d. h. mehr als zur Ersetzung des Kaliums durch Silber erforderlich ist, so findet zwar eine weitere Einwirkung statt, wobei allmählich Silber gegen Eisen ausgetauscht wird, doch nimmt die Reaction in dieser zweiten Phase einen äufserst trägen Verlauf — der Art, dafs sie, auch wenn man sich auf die Anwendung von nur etwa 1 Grm. Substanz beschränkt, selbst nach Wochen noch nicht zu einem bestimmten Abschlufs gelangt ist.

Ich habe mich unter diesen Umständen vorläufig nicht bewogen gefunden, den Gegenstand in der angedeuteten Richtung weiter zu verfolgen.

4. Wasserhaltiges Schwefelnatrium-Schwefeleisen.

Nach einer älteren Angabe von Berthier [1]) schmilzt Schwefeleisen mit der ein- bis zweifachen Menge von kohlensaurem Natron (oder Kali) bei schwacher Glühhitze zu einer schwarzen, krystallinischen, sehr magnetischen Masse, aus welcher Wasser Schwefelnatrium nebst einer Spur Schwefelsäure auszieht. Es ist hinzugefügt, dafs hierbei wahrscheinlich, unter Abscheidung von Eisenoxydul, eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefeleisen entstehe.

1) *Ann. d. Chim. et de Phys. t.* 31, *p.* 170.

Aufser dieser kurzen Angabe hat die chemische Literatur über das Verhalten des Schwefelnatriums zum Schwefeleisen meines Wissens nichts aufzuweisen.

Beim Zusammenschmelzen von einem Theil Eisenpulver mit sechs Theilen trockner Soda und sechs Theilen Schwefel bis zum ruhigen Flufs erhält man eine Masse, die nach dem Erkalten eine dunkel spangrüne Farbe besitzt und auf dem Bruch ein feinfasriges Gefüge zeigt. Dieselbe wird beim Liegen an der Luft schnell feucht und färbt sich in Folge der Wasseraufnahme oberflächlich braun. Mit Wasser übergossen, hinterläfst sie, indem Natriumpolysulfuret und Natriumsulfat sich lösen, ein vollkommen gleichmäfsiges aus lauter kleinen zarten Krystallnadeln bestehendes, dunkel rothbraunes Pulver, das bei fortgesetztem Auswaschen zuletzt mit schwarzgrüner Farbe und etwas trübe durchs Filtrum zu gehen beginnt. Wird dasselbe zwischen vielfachen Lagen Fliefspapier stark abgepreſst, so erhält man einen nach dem Trocknen sehr dichten, filzartigen Prefskuchen, der beim Reiben mit einem glatten Körper dunkel kupferrothe Farbe und lebhaften, fast metallischen Glanz annimmt.

Man erhält für 1 Theil angewandten Eisens etwas mehr als 3 Theile der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung, die indefs in diesem Zustande eine erhebliche Menge Krystallwasser zurückhält.

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

1) 0,500 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,224 Grm. Eisenoxyd und 1,294 Grm. schwefelsauren Baryt.
2) 0,912 Grm., durch Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,344 Grm. schwefelsaures Natron und 0,401 Grm. Eisenoxyd.
3) 1,0545 Grm. gaben 0,412 Grm. schwefelsaures Natron und 0,468 Grm. Eisenoxyd.
4) 0,652 Grm. gaben 1,678 Grm. schwefelsauren Baryt.
5) 0,955 Grm., im Gemenge mit trocknem Bleichromat erhitzt, gaben 0,187 Grm. Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
Na	—	12,21	12,65	—	—	12,43 Proc.
Fe	31,36	30,78	31,06	—	—	31,07 »
S	35,54	—	—	35,33	—	35,44 »
H_2O	—	—	—	—	19,58	19,58 »
						98,52 Proc.

Diese Zahlen stehen untereinander sehr nahe in dem folgenden Atomgewichts-Verhältnifs:

Na		Fe		S		H_2O.
1	:	1	:	2	:	2.

Die einfachste empirische Formel, die sich daraus ableiten läfst, ist diese:

$$Na_2Fe_2S_4 + 4H_2O.$$

		Berechnet:	Gefundenes Mittel:
2Na	= 46	12,85 Proc.	12,43
2Fe	= 112	31,28 »	31,07
4S	= 128	35,76 »	35,44
$4H_2O$	= 72	20,11 »	19,58
	358	100,00	98,52.

Diesen Daten liefse sich durch folgende rationelle Formel Ausdruck geben:

$$Na_2S,\ Fe_2S_3 + 4H_2O \text{ oder } \left.\begin{matrix} Na \\ {}^{VI}Fe_2 \\ Na \end{matrix}\right\} S_4 + 4H_2O$$

und darnach würde sich die Verbindung, abgesehen von ihrem Wassergehalt, als das Analogon der früher beschriebenen Kalium-Verbindung darstellen. Doch läfst sich die Constitution der Verbindung auch im Sinne der folgenden Formel auffassen:

$$\left.\begin{matrix} Na_2S \\ \ddot{F}eS \end{matrix}\right\} {}^{IV}FeS_2 + 4H_2O \text{ oder } \left.\begin{matrix} Na_2 \\ {}^{IV}Fe \\ \ddot{F}e \end{matrix}\right\} S_4 + 4H_2O$$

und in der That befindet sich diese letztere Formel mit dem Verhalten der Substanz besser im Einklang als die erstere.

Versetzt man nämlich die Verbindung, nachdem sie in destillirtem Wasser vertheilt worden ist, unter fleifsigem Umschütteln mit einer titrirten Auflösung von Silbersalpeter, so verschwindet schnell das Silber aus der Lösung, bis auf 1 Mol. der Natrium-Eisen-Verbindung 4 At. Silber zugesetzt sind. Dabei treten das ganze Natrium und die Hälfte des Eisens als Nitrate in Lösung und zwar das Eisen nur als Oxydul, denn die Lösung giebt auf Zusatz von Natrium-Bicarbonat einen anfangs rein weifsen, sich an der Luft allmählich schmutzig grün, zuletzt braun färbenden Niederschlag; der unlösliche Rückstand, ein vollkommen gleichmäfsiges, schwarzes krystallinisches Pulver, enthält das zugesetzte Silber als Schwefelsilber und die zweite Hälfte des Eisens, letzteres offenbar als Bisulfuret, da von den 4 Atomen Schwefel der ursprünglichen Verbindung 2 Atome auf das Silber übertragen sind.

0,720 Grm. Substanz, mit einem Ueberschufs von Silberlösung (100 CC. à 0,01 Grm. Ag) behandelt, gaben eine Lösung, aus der nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure und Oxydation des Filtrats durch Salpetersäure 0,162 Grm. Eisenoxyd erhalten wurden; dem entsprechen 0,1134 Grm. oder 15,75 *Proc. Eisen.*

Der ausgewaschene Rückstand gab, durch Königswasser zersetzt, 0,161 Grm. Eisenoxyd = 0,1127 Grm. = 15,65 *Proc. Eisen* und 1,160 Grm. Chlorsilber = 0,870 Grm. Silber.

Die im Rückstande und in der Lösung enthaltenen Eisenmengen waren also nahezu gleich grofs. — Die im Rückstande gefundenen Werthe für Eisen und Silber aber stehen, wie man bemerken wird, genau im Verhältnifs von 1 : 4 At., denn 0,1127 : 0,870 = 56 : 432.

Es verläuft demnach die Reaction im Sinne der Zeichen:

$$\left.\begin{matrix}Na_2S\\ \ddot{F}eS\end{matrix}\right\}\overset{IV}{F}eS_2 + 4\,AgNO_3 = 2\,NaNO_3 + \ddot{F}eN_2O_6 + \left.\begin{matrix}Ag_2S\\ Ag_2S\end{matrix}\right\}\overset{IV}{F}eS_2.$$

Ganz ähnlich wie gegen Silberlösung verhält sich die Verbindung gegen eine im Ueberschufs angewandte wäfsrige Lösung von Chlorcadmium.

0,5 Grm. Substanz wurden im dicht verschlossenen Gefäfs mit der Auflösung von 1 Grm. Chlorcadmium behandelt. Aus der abfiltrirten Lösung wurden nach Entfernung des überschüssigen Cadmiums erhalten 0,112 Grm. Eisenoxyd, entsprechend 15,68 *Proc. Eisen.*

Der schwarzbraune krystallinische Rückstand, der sich an der Luft allmählich rostbraun färbte, gab bei der Analyse 0,112 Grm. Eisenoxyd = 0,0784 Grm. = 15,68 *Proc. Eisen* und 0,356 Grm. Cadmiumoxyd = 0,3115 Grm. Cadmium.

Auch hier sind die im Rückstand und in der Lösung gefundenen Eisenmengen gleich grofs. Der Eisen- und Cadmiumgehalt des Rückstandes stehen sehr nahe in dem Verhältnifs von 1 : 2 At., denn

$$0{,}0784 : 0{,}3115 = 56 : 222{,}5 \text{ (statt } 224).$$

Die Reaction verläuft also im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} Na_2S \\ \ddot{F}eS \end{matrix}\right\}^{IV}FeS_2 + 2CdCl_2 = 2NaCl + \ddot{F}eCl_2 + \left.\begin{matrix} CdS \\ CdS \end{matrix}\right\}^{IV}FeS_2.$$

Die grofse Leichtigkeit, mit der bei diesen Reactionen das zweiwerthige Eisen gegen Silber, resp. Cadmium ausgewechselt wird, macht es in der That sehr wahrscheinlich, dafs die untersuchte Verbindung Einfach-Schwefeleisen, von dem es anderweitig bekannt ist, dafs es im Hydratzustande die Lösungen der Cadmium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalze mit Leichtigkeit zu fällen vermag, als solches enthält. Ist dem aber so, so erscheint die Formel Na_2S, Fe_2S_3 ausgeschlossen, man müfste denn annehmen, dafs das Eisensesquisulfuret unter der Einwirkung der Silber- resp. Cadmiumlösung zunächst eine Spaltung in Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen erfahre, eine Annahme, die nicht eben viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Ich bin demnach geneigt, die Formel

$$\left.\begin{matrix} Na_2S \\ \ddot{F}eS \end{matrix}\right\}^{IV}FeS_2 + 4H_2O$$

als den wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution der fraglichen Verbindung anzusprechen.[1])

Uebrigens mufs bemerkt werden, dafs diese, nach der oben beschriebenen Methode dargestellt, stets etwas unterschwefligsaures Salz (wahrscheinlich als Natron-Eisenoxydul-Doppelsalz) enthält.

Erhitzt man dieselbe nämlich im trocknen Kohlensäurestrome bis gegen 300°, wobei aufser Wasser stets ein wenig freier Schwefel und etwas Schwefelwasserstoff auftritt, so giebt der Rückstand, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, einen alkalisch reagirenden Auszug, der auf Zusatz von Salzsäure deutlich den Geruch nach *schwefliger Säure* zeigt.

Erhitzt man die Substanz im Glasrohr bis zur Rothgluth, wobei dieselbe unter Ausgabe von etwas Schwefel zu erweichen beginnt, so erhält man einen fast schwarzen Rückstand, der bei der Behandlung mit Wasser eine schwarzgrüne, ganz trübe durchs Filtrum gehende Flüssigkeit giebt. Fügt man zu dieser etwas reine Chlorcadmiumlösung, so scheidet sich sofort ein Gemenge von Schwefelcadmium und Schwefeleisen in schwarzbraunen Flocken aus und die davon abfiltrirte klare Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum eine deutliche Reaction auf *Schwefelsäure*.

Digerirt man die Substanz bei mäfsiger Temperatur mit einer Lösung von Natrium-Bicarbonat und filtrirt nach einiger Zeit ab, so erhält man ein Filtrat, das sich nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure allmählich durch *Schwefelausscheidung* trübt und zugleich den Geruch nach *schwefliger Säure* annimmt.

Diese Erscheinungen sprechen deutlich für das Vorhandensein eines Hyposulfits. Die Menge desselben ist indefs, wie sich aus der Schwäche der erwähnten Reactionen ergiebt, niemals bedeutend und ich bin daher nicht geneigt, dasselbe als einen wesentlichen Bestandtheil der fraglichen

1) Das in der Verbindung enthaltene Wasser wurde offenbar erst bei der Behandlung der trocknen Schmelze mit Wasser aufgenommen.

Verbindung zu betrachten. Trotzdem glaube ich, dafs der Verlust, den die Analyse ergeben hat (s. oben), auf Kosten des im untersuchten Präparate enthaltenen Sauerstoffs gesetzt werden mufs. Die Bildung des Hyposulfits erfolgt wahrscheinlich erst bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser, besonders aber wohl beim Auswaschen und Trocknen des Präparates und sie hat wenig Befremdliches, wenn man bedenkt, wie sehr Schwefelnatrium und Einfach-Schwefeleisen bei Berührung mit Luft und Wasser zur Oxydation geneigt sind.

Die Eigenschaften der Natrium-Eisenverbindung, soweit dieselben nicht schon im Vorhergehenden Erwähnung gefunden haben, sind folgende:

Schön dunkelrothbraunes Pulver, sich unter dem Mikroskop als ein durchaus gleichmäfsiges Aggregat kleiner zarter Nadeln darstellend. Unter dem Polirstahl zu lebhaft glänzenden Blättchen von schön bräunlichrother Farbe zusammendrückbar.

Kann, ohne Zersetzung zu erfahren, an der Luft bis gegen 100° C. erhitzt werden, giebt aber bei dieser Temperatur nicht seinen ganzen Wassergehalt ab; bis auf 120° erhitzt, entzündet es sich an der Luft und verglimmt unter Auftreten von schwefliger Säure. Beim Erhitzen unter Kohlensäure wird zwar alles Wasser ausgegeben, doch scheint sich hierbei ein Theil desselben, wie der zugleich auftretende Schwefelwasserstoff beweist, mit dem Schwefelnatrium unter Bildung von kohlensaurem Natron umzusetzen. Mit Rücksicht auf dieſs Verhalten und um einem Verluste sicher vorzubeugen, ist die Substanz behufs der Bestimmung des Wassergehaltes im innigen Gemenge mit Bleichromat erhitzt worden (s. oben S. 303).

Wird die Verbindung im Wasserstoffstrome erhitzt, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff und zwar beträgt die Menge des unter dieser Form ausscheidenden Schwefels etwas mehr als $\frac{1}{4}$ von der Gesammtmenge desselben, was wahrscheinlich auch in einer Wechselwirkung zwischen einem Theil des Wassers und dem Schwefelnatrium

seinen Grund hat. Der in der Hitze geschmolzene Reductions-Rückstand zeigt sich nach dem Erkalten an der Oberfläche bronceartig glänzend und von dunkelgrüner Farbe; derselbe giebt, mit Wasser übergossen, eine dunkel schwarzgrüne trübe Flüssigkeit, die beim Versuch, sie zu filtriren, ganz unklar und dunkel durchs Filtrum geht.

Salzsäure, selbst stark verdünnte, wirkt sofort zersetzend auf die Verbindung ein: es entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff und es findet eine starke Ausscheidung von Schwefel statt, der durch etwas beigemengtes Schwefeleisen grau erscheint.

5. Schwefelnatrium-Schwefelwismuth.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht und sicher, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Theil feingepulvertem Wismuth mit 6 Theilen trockner Soda und 6 Theilen Schwefel bis zum ruhigen Flufs zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei hinterbleibt die neue Verbindung als ein licht stahlgraues, aus lauter kleinen Nadeln bestehendes Krystallpulver.

Die Ausbeute beträgt für 1 Theil angewandten Wismuths nahezu 1,4 Theile.

Die nach bekannten Methoden ausgeführten Analysen haben Folgendes ergeben:

1) 0,878 Grm., durch kochende Salzsäure zersetzt, gaben 0,216 Grm. schwefelsaures Natrium und 0,688 Grm. Wismuthoxyd.
2) 0,520 Grm. (einer anderen Bereitung), durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,834 Grm. schwefelsaures Barium und 0,408 Grm. Wismuthoxyd.

Diese Zahlen führen zu der im Sinne der älteren Theorie sich verstehenden einfachen Formel NaS, BiS_3 oder, unter Einführung der neueren Atomgewichte Na_2S, Bi_2S_6. Nach modernen Principien umgeschrieben, gestaltet sich dieselbe so:

$$Na_2^{VI}Bi_2^{VI}S_4 \quad \text{oder} \quad S=\overset{Na}{\underset{S}{\overset{|}{\overset{|}{Bi^{VI}}}}}=S \quad \begin{matrix} Na \\ | \\ S \\ | \\ Na \end{matrix}$$

		Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
Na_2	= 46	7,79 Proc.	7,97	—
Bi_2	= 416	70,51 »	70,25	70,38
S_4	= 128	21,70 »	—	21,88
	590	100,00.		

Die Eigenschaften des Natrium-Wismuthsulfids sind denen der entsprechenden Kalium-Verbindung[1]) äufserst ähnlich: kleine, lichtstahlgraue, lebhaft metallglänzende Säulen mit octaëdrischer Zuspitzung, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig, in Wasser unveränderlich, durch Salzsäure beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung leicht und vollständig zersetzbar.

Wird die Verbindung im Wasserstoffstrome bis zum Schmelzen erhitzt, so findet unter starker Schwefelwasserstoff-Entwickelung Reduction statt, von der indefs nur das Schwefelwismuth getroffen wird. Setzt man das Erhitzen solange fort, bis kein Schwefelwasserstoff mehr auftritt, so besteht der Rückstand aus metallischem Wismuth, zu Kugeln zusammengeschmolzen, und Einfach-Schwefelnatrium. Durch die Einwirkung des letzteren in der Hitze erscheint das Glas stark angegriffen.

0,836 Grm. Natrium-Wismuthsulfid, auf diese Weise behandelt, verloren 0,136 Grm. = 16,26 Proc. Schwefel. Diefs ist fast genau $\frac{3}{4}$ vom Gesammt-Schwefelgehalte der Verbindung, der 21,7 Proc. beträgt. Es repräsentirt also der stattgehabte Verlust genau 3 Atome Schwefel und es verläuft folglich die Reaction im Sinne der Zeichen:

1) Diese Ann. Bd. 136, S. 464.

$$Na_2S,\ Bi_2S_3 + H_6 = 3H_2S + Bi_2 + Na_2S\ ^{1)}.$$

Hiernach verhält sich das Natrium-Wismuthsulfid gegen Wasserstoff ganz nach Art einer Verbindung, die Schwefelnatrium und Schwefelwismuth als nähere Bestandtheile enthält: das Schwefelwismuth, bekanntlich für sich durch Wasserstoff reducirbar, behält dieſs Verhalten auch in der Verbindung bei; das Schwefelnatrium dagegen, widerstandsfähig gegen Wasserstoff wie es ist, bleibt unreducirt im Rückstande. Es will mir scheinen, daſs sich mit diesen Thatsachen die ältere Formel Na S, Bi S_3 weit besser im Einklang befindet als irgend einer der modernen Ausdrücke, die sich für die Zusammensetzung der fraglichen Substanz etwa geben lassen.

6. Kaliumkupfersulfuret-Kupfersulfid.

Man erhält diese schöne Verbindung mit der gröſsten Leichtigkeit, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Theil pulverförmigem metallischem Kupfer mit 6 Theilen kohlensaurem Kalium und 6 Theilen Schwefel bei Rothglühhitze zusammenschmilzt und die Masse einige Minuten im ruhigen Fluſs erhält. Die erkaltete, besonders in den oberen Schichten gelbroth gefärbte Schmelze löst sich im Wasser mit dunkel gelbbrauner Farbe unter Hinterlassung zahlreicher, prachtvoll stahlblauer, lebhaft glänzender Krystallblättchen, die durch wiederholtes Abwaschen mit Wasser leicht völlig rein erhalten werden. Diese sind die neue Kupferverbindung.

Es verdient bemerkt zu werden, daſs bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser etwas Kupfer in Lösung übergeht; doch scheidet sich das Gelöste aus dem anfangs ganz klaren, dunkelgelben Auszuge allmählich von selbst aus, als ein dichtes schwarzblaues Pulver den Boden und die Wände des Gefäſses in dünner Schicht überkleidend.

Da Kupfer in Lösung geht, so entspricht die Ausbeute

1) Das früher beschriebene Kalium-Wismuthsulfid verhält sich, wie ich hier nachträglich bemerken will, ebenso beim Erhitzen im Wasserstoffstrome, nur daſs die Reduction etwas langsamer und träger verläuft.

an der krystallisirten Verbindung nicht ganz der angewandten Menge des Kupfers; dieselbe scheint überdiefs je nach der beim Schmelzen angewandten Temperatur gewissen Schwankungen unterworfen zu seyn.

Die Zusammensetzung jener stahlblauen Krystalle ergiebt sich aus folgenden analytischen Daten:

1) 0,717 Grm., durch Königswasser zersetzt, gaben 0,163 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,584 Grm. Kupferoxyd.
2) 0,518 Grm. (derselben Bereitung), durch Salzsäure und chlorsaures Kalium zersetzt, gaben 0,020 Grm. Schwefel in Substanz, 0,792 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,428 Grm. Kupferoxyd.
3) 0,798 Grm. (einer anderen Bereitung), durch Salzsäure und wenig Salpetersäure zersetzt, gaben 0,180 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,652 Grm. Kupferoxyd.
4) 0,675 Grm. (derselben Bereitung wie bei 3) gaben nach der Zersetzung durch Salzsäure und chlorsaures Kalium 0,087 Grm. Schwefel in Substanz, 0,595 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,552 Grm. Kupferoxyd.

Mit Rücksicht auf das weiter unten zu besprechende Verhalten der fraglichen Substanz finden diese Zahlen ihren einfachsten Ausdruck in der Formel

$$K\dot{S},\ 3Cu_2S,\ 2CuS \quad \text{(ältere Theorie)}$$

oder unter Einführung der neueren Atomgewichte:

$$K_2S,\ 3\ddot{C}u_2S,\ \overset{IV}{C}u_2S_2.$$

Diese letztere Formel würde sich in der typischen Anschauungsweise etwa folgendermaafsen gestalten:

$$\left.\begin{matrix} K_2 \\ \ddot{C}u_2 \\ \overset{IV}{C}u_2 \\ \ddot{C}u_2 \\ \ddot{C}u_2 \end{matrix}\right\} S_6$$

worin die mit Cursivschrift gedruckte Gruppe Cu_2 vierwerthig zu nehmen ist.

Inwieweit die gefundenen Zahlen den Voraussetzungen dieser Formeln entsprechen, zeigt die folgende Zusammenstellung:

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
K_2 = 78,26	10,05	Proc.	10,20	—	10,11	—
Cu_6 = 508,00	65,27	»	65,16	66,1	65,36	65,42
S_4 = 192,00	24,68	»	—	24,8	—	24,99
778,26	100,00.					

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten dieser neuen Kupferverbindung sey Folgendes bemerkt.

Stahlblaue, lebhaft metallglänzende, scharf ausgebildete quadratische Krystallblätter, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig und auch in Wasser unveränderlich. Werden von stark verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung zersetzt.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome erfährt die Verbindung unter Schmelzung und Auftreten von Schwefelwasserstoff einen Verlust an Schwefel; dieser beträgt nahezu $\frac{1}{6}$ von der Gesammtmenge, also 1 Atom. Der erstarrte Rückstand ist grau von Farbe, durchaus krystallinisch, ziemlich leicht zerreiblich und entwickelt schon mit sehr stark verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff, unter Hinterlassung von Halb-Schwefelkupfer; er verhält sich also wie ein Gemenge aus Schwefelkalium und Halb-Schwefelkupfer.

Dieses Verhalten bietet den Schlüssel für die Constitution der Verbindung. Da nämlich Einfach-Schwefelkalium und Halb-Schwefelkupfer nicht durch Wasserstoff reducirt werden, so ist klar, dafs der bei der Einwirkung des Wasserstoffs austretende Schwefel von Einfach-Schwefelkupfer herrühren mufs. Es entsprechen aber dem beobachteten Verlust von 1 Atom Schwefel 2 Atome Einfach-Schwefelkupfer. Diesen Verhältnissen giebt die obige Formel Ausdruck.

Die Wirkung des Wasserstoffs ist also im Sinne folgender Zeichen aufzufassen:

$$K_2S,\ 3Cu_2S,\ 2CuS + H_2 = K_2S + 4Cu_2S + H_2S.$$

Auch wenn die Verbindung für sich im Glasrohr erhitzt wird, giebt sie Schwefel ab, einen grauen Rückstand hinterlassend, der sich wie ein Gemenge aus Halb-Schwefelkupfer und Einfach-Schwefelkalium verhält.

Uebergiefst man die Verbindung mit einer verdünnten Auflösung von Silbernitrat, so färben sich die blauen Krystallblätter sofort silberweifs, behalten aber ihren lebhaften Metallglanz und ihre Form unverändert bei. Dabei verschwindet schnell das Silber aus der Lösung, während Kupfer an seine Stelle tritt. Fügt man so lange Silberlösung in kleinen Portionen und unter starkem Umschütteln hinzu, als noch Einwirkung stattfindet, d. h. so lange, bis einige Zeit nach dem letzten Zusatze noch Silber in Lösung nachgewiesen werden kann, so verbraucht man auf 1 Mol. der Kupferverbindung nahezu 18 Mol. Silbernitrat. Für 0,420 Grm. der Kupferverbindung waren zur Beendigung der Reaction 102 CC. einer Silberlösung erforderlich, die im Cubikcentim. 0,010 Grm. Silber enthielt. 18 Mol. Silbernitrat würden 103 CC. derselben Silberlösung entsprechen.

Nach beendigter Reaction befindet sich sämmtliches Kupfer in Lösung und zwar als Oxyd; der grauweifse, krystallinische Rückstand verhält sich wie ein Gemenge aus Schwefelsilber und metallischem Silber.

Da salpetersaures Kupferoxydul in Lösung nicht bestehen kann, sondern sofort in salpetersaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer zerfällt, welches letztere für sich eine äquivalente Menge Silber reducirt, so bin ich geneigt, den Verlauf der Reaction im Sinne der folgenden Zeichen zu interpretiren:

$$\left.\begin{matrix} K_2S \\ \ddot{C}u_2S \\ \ddot{C}u_2S \\ \ddot{C}u_2S \end{matrix}\right\rangle \begin{matrix} \ddot{C}uS \\ \ddot{C}uS \end{matrix} + 18(AgNO_3) = 2(KNO_3) + 8(\ddot{C}uN_2O_6) + 6Ag_2S + 6Ag.$$

Ich finde eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Ansicht darin, dafs der kupferfreie Rückstand, bei freiem Luft-

zutritt anhaltend und stark geglüht, unter Hinterlassung von reinem metallischem Silber einen Gewichtsverlust von 8,8 Proc. erfuhr. Ein Gemenge von $6\,Ag_2S + 6\,Ag$ mufs unter diesen Umständen 8,98 Proc. Schwefel verlieren.

Die im Vorstehenden beschriebene Kupferverbindung beansprucht insofern ein besonderes theoretisches Interesse, als sie beweist, dafs das Einfach-Schwefelkupfer unter gewissen Umständen die Function einer schwachen Sulfosäure übernehmen kann. In allen Schwefelsalzen des Kupfers, die man bisher kannte, spielen die Sulfurete des Kupfers die Rolle von Sulfobasen: dieſs gilt sowohl von den in der Natur vorkommenden, die fast ausnahmslos Halb-Schwefelkupfer als Sulfobase enthalten, sowie auch von den auf künstlichem Wege bereiteten (von denen Berzelius[1]) ein vollständiges Verzeichniſs gegeben hat), in denen jedoch Einfach Schwefelkupfer als Sulfobase zu fungiren pflegt.

7. Dinatriumkupfersulfuret-Kupfersulfid.

Man hätte erwarten sollen, dafs beim Zusammenschmelzen von Kupfer mit Soda und Schwefel die der soeben beschriebenen Kaliumverbindung entsprechende Natriumverbindung entstehen werde. Dieſs ist indeſs, wie sich aus Folgendem ergeben wird, nicht der Fall.

Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Theil Kupferpulver, 6 Theilen trockner Soda und 6 Theilen Schwefel zusammen, wobei ziemlich leicht gleichmäfsige Schmelzung erfolgt, so erhält man eine Masse, die bei der Behandlung mit Wasser zahlreiche, innig miteinander verwachsene kleine Krystallnadeln von graublauer Farbe und lebhaftem Metallglanz hinterläfst. Durch wiederholtes Abwaschen mit Wasser werden dieselben leicht völlig rein erhalten. — Der wäfsrige Auszug der Schmelze enthält neben Natrium-Polysulfuret und Natriumsulfat etwas Schwefelkupfer. Daher entspricht auch die Ausbeute an Krystallen nicht der Menge des angewandten Kupfers; sie beträgt für einen Theil des letzteren etwa 1,4 Theile.

1) Lehrbuch, Bd. III, S. 836 bis 837.

Die Analyse der erwähnten Krystalle hat Folgendes ergeben:

1) 0,470 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben nach der Zersetzung durch Salzsäure und etwas Salpetersäure 0,336 Grm. Halb-Schwefelkupfer und 0,200 Grm. Natriumsulfat.

2) 0,440 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,928 Grm. schwefelsaures Barium und 0,316 Grm. Kupferoxyd.

Der einfachste formularische Ausdruck, der sich aus diesen Zahlen ableiten läfst, würde dieser seyn:

$$Na\,S,\ Cu_2\,S,\ Cu\,S \text{ (ältere Theorie).}$$

Da die Verbindung indefs höchst wahrscheinlich eine analoge Constitution besitzt, wie die im vorigen Abschnitt beschriebene Kalium-Verbindung, so halte ich dafür, dafs das Molekül doppelt so grofs anzunehmen sey. Demnach würde sich folgende Formel ergeben:

$$\left.\begin{array}{c} 2\,Na\,S,\ 2\,Cu_2\,S,\ 2\,Cu\,S \\ \text{oder} \\ \left.\begin{array}{l} 2\,Na\,S \\ 2\,Cu_2\,S \end{array}\right\} 2\,Cu\,S \end{array}\right\} \text{ältere Theorie.}$$

Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse wird der Name, den ich für diese Verbindung vorgeschlagen habe, nicht ungerechtfertigt erscheinen.

Unter Einführung der neueren Atomgewichte gestaltet sich die obige Formel so:

$$2\,Na_2\,S,\ 2\,\ddot{C}u_2\,S,\ \overset{IV}{C}u_2\,S_2;$$

in typischer Fassung aber folgendermaafsen:

$$\left.\begin{array}{l} Na_2 \\ \ddot{C}u_2 \\ \overset{IV}{C}u_2 \\ \ddot{C}u_2 \\ Na_2 \end{array}\right\} S_6.$$

Dafs die bei der Analyse gefundenen Zahlen sich mit

dieser Formel in genügender Uebereinstimmung befinden, zeigt die folgende Zusammenstellung:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
$Na_4 = 92$	13,84 Proc.	13,79	—
$Cu_6 = 381$	57,29 »	57,19	57,45
$S_6 = 192$	28,87 »	—	28,96
665	100,00.		

Die Eigenschaften der fraglichen Verbindung sind folgende:

Kleine, lebhaft metallglänzende, dunkel schwarzblaue nadelförmige Säulen, die, soweit die mikroskopische Beobachtung es zu beurtheilen gestattet, dem 2- und 1gliedrigen System anzugehören scheinen. Dieselben ziehen beim Liegen an der Luft etwas Feuchtigkeit an und ballen sich dann leicht zu Klümpchen zusammen; zugleich erfahren sie unter Aufnahme von etwas Sauerstoff und Kohlensäure eine partielle Zersetzung, denn sie ertheilen, längere Zeit der Luft exponirt und darauf mit Wasser übergossen, diesem eine deutlich alkalische Reaction.

Von verdünnter Salzsäure werden sie in der Kälte kaum angegriffen, von concentrirter dagegen, besonders leicht beim Erwärmen, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt, doch findet auch nach längerem Kochen keine völlige Lösung statt und der Rückstand, der wesentlich aus Halb-Schwefelkupfer besteht, zeigt noch deutlich die krystallinische Beschaffenheit der ursprünglichen Verbindung. Von erwärmter Salpetersäure wird die Verbindung unter Ausscheidung von Schwefel leicht und vollständig zersetzt.

Beim Erhitzen unter Luftabschluſs schmilzt dieselbe schon unter der Rothgluth und ohne Zersetzung, beim Erkalten zu einer krystallinisch-strahligen Masse erstarrend. Wird sie dagegen bei freiem Luftzutritt erhitzt, so verglimmt sie unter Auftreten von schwefliger Säure wie Zunder; der schwarzgraue Rückstand, der bei starkem Erhitzen zu erweichen beginnt, giebt an Wasser reichlich Natrium- und Kupfersulfat ab, unter Hinterlassung von Kupferoxyd.

Bei Rothglühhitze der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt, erfährt die Verbindung unter Auftreten von Schwefelwasserstoff eine partielle Reduction. Die Menge des unter diesen Umständen ausscheidenden Schwefels beträgt nahezu $\frac{1}{6}$ vom Gesammtgehalt der Verbindung an Schwefel und der Rückstand verhält sich wie ein Gemenge von Schwefelnatrium und Halb-Schwefelkupfer.

8. Kaliumeisensulfuret-Kupfersulfid.

Diese zum natürlichen Buntkupfererz in naher Beziehung stehende Verbindung wird erhalten durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 10,25 bis 10,5 Theilen Kupferpulver, 3 Theilen Eisenpulver, 72 Theilen kohlensaurem Kalium und 72 Theilen Schwefel bis zum ruhigen Flufs. Die Schmelze hinterläfst bei der Behandlung mit Wasser prachtvoll glänzende, nach Art des Buntkupfererzes buntfarbig, besonders blau und roth angelaufene Krystallblätter, die allem Anschein nach dem 2- und 1gliedrigen System angehören. Dieselben werden durch anhaltendes Waschen mit Wasser leicht völlig rein erhalten.

Der wäfsrige Auszug der Schmelze enthält neben viel Kaliumpolysulfuret etwas Schwefelkupfer gelöst, denn er giebt auf Zusatz von Salzsäure einen hellbraunen Niederschlag, in dem sich mit Leichtigkeit Kupfer nachweisen läfst.

Bei der Analyse jener buntfarbigen Krystallblätter wurden folgende Resultate erhalten.

1) 0,406 Grm., durch Schmelzen mit Salpeter und Kali zersetzt, gaben 0,833 Grm. Baryumsulfat.
2) 0,703 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben nach der Zersetzung durch Salzsäure und wenig Salpetersäure 0,370 Grm. Halb-Schwefelkupfer, 0,133 Grm. Eisenoxyd und 0,265 Grm. Kaliumsulfat.
3) 0,446 Grm., so wie bei 1 behandelt, gaben 0,916 Grm. Baryumsulfat.

	I.	II.	III.	Mittel:
Kalium	—	16,90	—	16,90
Eisen	—	13,24	—	13,24
Kupfer	—	42,10	—	42,10
Schwefel	28,17	—	28,20	28,18
				100,42.

Läfst man die älteren Atomgewichte gelten, so stehen die gefundenen Zahlen ziemlich nahe in dem folgenden Atomgewichtsverhältnifs:

K		Fe		Cu		S
1	:	1	:	3	:	4.

Die einfachste Formel, die hieraus abgeleitet werden kann, ist diese:

$$K\,S,\ Fe\,S,\ Cu_2\,S \mid Cu\,S \text{ (ältere Theorie)}.$$

Dieselbe setzt, wie man sieht, $\frac{1}{3}$ des Kupfers als Einfach-Schwefelkupfer und die ganze Eisenmenge als Einfach-Schwefeleisen in der Verbindung voraus.

Anstatt dieser Formel liefse sich aber auch die folgende aufstellen:

$$2K\,S,\ 3Cu_2\,S \mid Fe_2\,S_3 \text{ (ältere Theorie)}$$

und darnach würde die Verbindung das Eisen als Sesquisulfuret, das Kupfer dagegen nur als Halb-Schwefelkupfer enthalten.

Es ist äufserst schwierig, ja fast unmöglich, auf experimentellem Wege zu entscheiden, welche von diesen beiden Formeln die richtigere ist. Ich bin geneigt, der ersteren als der einfacheren den Vorzug zu geben, umsomehr als die Annahme, dafs ein Theil des Kupfers als Einfach-Schwefelkupfer in der Verbindung enthalten sey, nach den unter 6 und 7 angeführten Thatsachen, eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Unter Einführung der neueren Atomgewichte gestaltet sich diese Formel so:

$$K_2\,S,\ \ddot{F}e\,S,\ \ddot{C}u_2\,S \mid \ddot{C}u\,S,$$

oder in typischer Fassung:

$$\left.\begin{matrix} K \\ \ddot{C}u_2 \\ \ddot{C}u \\ \ddot{F}e \\ K \end{matrix}\right\} S_4$$

		Berechnet:	Gefunden:
K_2	= 78,26	17,28 Proc.	16,90
Fe	= 56	12,37 »	13,24
Cu_3	= 190,5	42,08 »	42,10
S_4	= 128	28,27 »	28,18
	452,76	100,00.	

Die Zusammensetzung der Verbindung ihren näheren Bestandtheilen nach berechnet sich aus den gefundenen Metallwerthen zu:

			Schwefel	
Schwefelkalium	23,81	Proc.	6,91	1
Einfach-Schwefeleisen	20,80	»	7,56	1,09
Halb-Schwefelkupfer	35,13	»	7,07	1,02
Einfach-Schwefelkupfer	21,10	»	7,07	1,02
	100,84		28,61.	

Gefundener Schwefelgehalt 28,18.

Die nahe Beziehung, in der diese Verbindung zu dem natürlichen Buntkupfererz steht, ergiebt sich aus folgender Betrachtung:

Drückt man die Zusammensetzung des Buntkupfererzes aus durch die nicht unwahrscheinliche Formel

$$Cu_2S \left\{ \begin{matrix} Cu\,S \text{ [1]} \\ Fe\,S \end{matrix} \right.$$

so kann für die der neuen Verbindung der folgende Ausdruck gegeben werden:

$$\begin{matrix} Cu_2S \\ K_2S \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} Cu\,S \\ Fe\,S. \end{matrix} \right.$$

Die letztere liefse sich demnach auffassen als Buntkupfererz, verbunden mit den Elementen des Schwefelkaliums.

1) Siehe Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie S. 114.

Bezüglich der Eigenschaften und des Verhaltens derselben möge noch Folgendes bemerkt werden. Sie giebt zerrieben ein schwarzes Pulver und ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich luftbeständig; bei längerem Liegen an der Luft erblinden indefs die Kryställchen oberflächlich und geben dann bei der Behandlung mit Wasser eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit. Von kalter verdünnter Salzsäure wird die Verbindung wenig verändert, von concentrirter beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung zersetzt mit Hinterlassung von Halb-Schwefelkupfer und etwas Schwefel. — Beim starken und anhaltenden Erhitzen im Wasserstoffstrome verliert sie unter Bildung von Schwefelwasserstoff $\frac{1}{5}$ ihres Schwefelgehaltes. 0,561 Grm. verloren, auf diese Weise behandelt, 0,019 Grm. Schwefel = 3,38 Proc. Die Theorie verlangt einen Verlust von 3,54 Proc.

Die Zersetzung verläuft also wohl nach der Gleichung:

$$2K_2S,\ 2FeS,\ 2Cu_2S\,|\,Cu_2S_2 + H_2 = H_2S + 2K_2S + 2FeS + 3Cu_2S.$$

Dem Reductions-Rückstande, einem schwach zusammengesinterten, schwarzbraunen krystallinischen Pulver, wird schon durch verdünnte Salzsäure das Natrium und der gröfste Theil des Eisens unter Auftreten von Schwefelwasserstoff entzogen.

9. Natriumeisenkupfersulfuret-Kupfersulfid.

Diese Verbindung wird auf ganz ähnliche Weise wie die entsprechende Kalium-Verbindung erhalten, nur dafs anstatt der Pottasche eine entsprechende Quantität trockner Soda anzuwenden ist. Die erkaltete Schmelze giebt bei der Behandlung mit Wasser, indem sich mit dem Natriumpolysulfuret etwas Schwefeleisen löst, eine tief smaragdgrüne Flüssigkeit unter Hinterlassung zahlreicher, dunkel broncegelber Krystallblättchen, die von einem gewöhnlich beigemengten lockeren schwarzen Pulver (Schwefeleisen?) durch fortgesetztes Schlämmen getrennt werden müssen. [1])

1) Es ist, selbst bei anhaltendem Schlämmen, schwierig, die letzten Spuren dieser schwarzen, jedenfalls eisenreichen Substanz von den Krystallen

keit oder einer zweiten Flüssigkeit in Berührung setzt. Also war es mir leicht, nicht nur die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander zu erklären, sondern auch die durch die Kampher- oder Aetherdämpfe auf der Oberfläche des destillirten Wassers erzeugten Centrifugalströme, die durch den Schwefelkohlenstoffdampf auf Terpenthinöl hervorgebrachten Centripetalströme, die so merkwürdige Bewegungen des Kamphers und einiger anderen Substanzen auf reinem Wasser, die scheinbare Abstofsung des Wassers und des Alkohols oder des Aethers, die Substitution einer Seifenblase und Eiweifslösungsblase usw.

Sobald meine Abhandlung gedruckt ist, werde ich so frei seyn, Ihnen ein Exemplar zu schicken. Indessen würde ich Ihnen sehr erkenntlich seyn, wenn sie die Güte haben wollten, diesen Brief, sowie folgende Versuche über denselben Gegenstand, Ihren Lesern mitzutheilen.

1. Wenn man auf die Oberfläche destillirten Wassers in einem weiten und sehr reinen Gefäfse eine Saponinblase (die Lösung enthält 1 Gewichtstheil Saponin und 60 Theile Wasser) von 30^{mm} bis 40^{mm} Diameter deponirt, so wird ihre Fläche keine hemisphärische: die am Rande der Blase gezogene Tangente bildet mit dem Horizonte einen Winkel von 70^{0} bis 80^{0}. Dieses Resultat stimmt gänzlich mit der Theorie überein: in der That, nennen wir t die Spannung jeder Seite der Blase, T und t' diejenige der äufseren und der inneren Flüssigkeit und α den durch die Tangente am Rande der Blase mit dem Horizonte gebildeten Winkel; so ist, wie man leicht einsehen wird:

$$T = 2t\cos\alpha + t',\ \cos\alpha = \frac{T - t'}{2t}.$$

In unserem Falle können wir t und t' als gleich annehmen, weil im Innern der Blase die Oberfläche des Wassers mit einer Saponinlösungsschicht bedeckt ist: andrerseits haben wir $T = 7{,}3$ und $t = 4{,}5$; so ergiebt sich:

$$\cos\alpha = \frac{2{,}8}{9},\ \text{oder}\ \alpha = 74^{0}\ \text{(annähernd)}.$$

2. Nachdem sich die Saponinblase auf der Wasserober-

fläche, wie eben gesagt, gebildet hat, legen wir auf ihren Gipfel einen grofsen Seifenwassertropfen; dieser wird sich zunächst ausbreiten, von allen Seiten die Saponinlösung vor sich vertreiben, und endlich eine an die Stelle der ersten tretende Blase bilden. Die Erscheinung ist denjenigen ganz ähnlich, welche Hr. Lüdtge bei Wasser und verschiedenen Oelen beobachtete, aber die Saponinlösung läfst sich in weit gröfseren und viel länger dauernden Blasen als letztere Flüssigkeiten aufblähen. In dem beschriebenen Versuche ergiebt sich noch ein anderes sehr merkwürdiges Phänomen, in dem, sobald das Seifenwasser mit der äufseren Oberfläche des Wassers in Berührung kommt, die Blase plötzlich so sehr abgeplattet wird, dafs der Winkel α nur noch von etwa 45° erscheint. Dieses zweite Resultat ist auch der Theorie gemäfs, weil jetzt t und t' den Werth 3 haben, und folglich $\cos\alpha = \frac{4,3}{6}$, $\alpha = 44°$.

Hier mufs ich noch diese sehr interessante Eigenthümlichkeit andeuten: dafs die Seifenblase, in dem ersten Momente ihrer Bildung, fast immer eine seltsame und gezwungene Form darbietet, weil die Seifenlauge sehr selten in demselben Augenblicke alle die Punkte des Umkreises erreicht, und daher die Blase durch die ungleichen Spannungen sehr unregelmäfsig abgeplattet wird.

Die Versuche 1 und 2 können auch mit einer Eiweifslösung deren Spannung 5,7 ist (10 Theile Eiweifs und 1 Theil destillirtes Wasser), gemacht werden.

3. Es befinde sich in einem Eisendrahtringe eine Eiweifslösungslamelle; man bringe auf deren Oberfläche einen 60^{mm} bis 100^{mm} langen Seidenfaden (Strängchen von 12 bis 15 ungezwirnten Coconfäden), dessen beide Enden zusammengeknüpft sind, und der mit derselben Flüssigkeit getränkt ist; darauf zerreifse man die innere durch diesen Faden begränzte Lamelle: so wird zunächst, wie ich vor drei Jahren gezeigt [1]), dieser Faden vollkommen kreisförmig. Wenn man hernach, in einem bei dem Faden gelegenen Punkte der Lamelle,

1) Siehe diese Annalen, Bd. CXXXI, S. 277.

einen grofsen Seifenwassertropfen deponirt, so breitet sich dieser bald in eine neue Lamelle aus; zugleich verliert der Faden in den durch diese Seifenlamelle benetzten Theilen seine kreisförmige Krümmung, und erleidet eine ziemlich lebhafte Abstofsung, weil in den andern Theilen des Fadens eine fast doppelte Spannung herrscht.

Wenn man zwei oder mehrere Seifentropfen auf die Eiweifslamelle bringt, kann der ganze Umkreis des gespannten Fadens mit Seifenlösung benetzt werden und die Kreisform sich wieder herstellen.

4. Dupré[1]) hat bewiesen, dafs der durch eine kugelförmige Blase auf die umschlossene Luft ausgeübte Druck acht Mal dem Quotienten der Spannung durch den Durchmesser dieser Blase gleichkommt; diesem Satze gemäfs, wenn man einen Tropfen einer Flüssigkeit mit der Spannung t in Berührung setzt mit einem Punkte einer Blase, deren für jede Seite geltende Spannung T gröfser ist als t, mufs der Druck in allen durch die letztere Flüssigkeit erreichten Theilen um so mehr abnehmen, je kleiner t in Vergleichung mit T ist. Dieser Schlufs wird durch folgende Versuche vollkommen bestätigt.

Mit der in einem 25^{mm} weiten Drahtringe gebildeten Lamelle bringe man eine kleine Eiweifslösungsblase in Berührung, während diese geblasen wird; man blase fort bis der Rand der gekrümmten Fläche den ganzen Ring benetzt, und entferne dann das Rohr in welches man geblasen hat; so bildet sich eine biconvexe Linse, welche durch die Ring-Ebene in zwei Hälften getheilt würde; es sey dann auf die obere Hälfte ein Seifentropfen gelegt; alsbald wird sich dieser ausbreiten, und die neue Seifenlamelle sich rasch vergröfsern und aufsteigen, indem die untere noch unberührte Lamelle auch etwas gehoben wird, aber eine immer mindere Krümmung darbietet. Die Bewegung beider Flächen hört auf, sobald der Druck überall wieder gleich geworden ist.

Es sey endlich auf denselben Drahtring eine Blase von 30^{mm} Durchmesser gebracht, und der Ring in solcher Weise

1) *Théorie mécanique de la chaleur, Paris* 1869, *p.* 338.

umgewendet, dafs das gröfsere Kugelsegment unten ist; wenn man hernach auf das kleinere Segment einen Seifentropfen bringt, so steigt zunächst die neue an die Stelle der Eiweifsblase tretende Lamelle auf, und wird immer gröfser, indem das untere Segment weniger und weniger convex erscheint, bis der innere Druck allenthalben wieder gleichkommt.

VIII. *Nachtrag zu dem Aufsatze: Ueber die Reduction feiner Gewichtssätze etc.;* *von Dr. K. L. Bauer.*

In der angeführten Abhandlung (diese Ann. Bd. 137 S. 103) habe ich in den ersten Paragraphen zwei verschiedene zur Reduction der Gewichtssätze taugliche Methoden beschrieben, von denen man die erste als *Methode der Einstellung*, die zweite als *Methode der Schwingungen* bezeichnen könnte. Letztere ist jedenfalls neueren Ursprungs als die erste, aber schon vor Rühlmann z. B. von Bunsen mehrfach angewandt und empfohlen worden und zwar in einer Weise, die vor dem früher von mir erörterten Rühlmann'schen Verfahren entschieden den Vorzug verdient, so dafs ich nicht umhin kann, dieselbe hier kurz auseinanderzusetzen und — was von Bunsen nicht geschehen — exact zu begründen. (Vgl. R. Bunsen, Verfahren z. Bestimmung d. spec. Gew. v. Dämpfen u. Gasen, u. a. in Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 1867, S. 1 bis 18.)

Um aus mehreren aufeinanderfolgenden Ausschlägen des Zeigers dessen Ruhelage zu berechnen, geht man von der Ansicht aus, dafs die Schwingungsweite, sobald sie eine hinlängliche Kleinheit erreicht hat, wegen der Widerstände von Luft und Reibung der Zeit proportional abnehme, dafs sich also mehrere successive äufserste Zeigerangaben, wenn die Ruhelage bei x, bezeichnen lassen durch:

$$\begin{aligned} \text{I} &= x + A & &= x + A \\ \text{II} &= x - (A - k) & &= x - A + k \\ \text{III} &= x + (A - 2k) & &= x + A - 2k \\ \text{IV} &= x - (A - 3k) & &= x - A + 3k \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

Will man nun aus den beobachteten Zahlen I, II, III ..., die Ruhelage x berechnen, so erscheint es am angemessensten, jede der zwischen der ersten und letzten derselben gelegenen sowohl mit der unmittelbar vorausgehenden, als mit der unmittelbar folgenden, in gleicher Weise zu verbinden und demgemäfs zunächst die arithmetischen Mittel zu bilden: $(\text{I} + \text{II}) : 2$, $(\text{II} + \text{III}) : 2, \ldots$ Hierbei macht man die Wahrnehmung, dafs letztere abwechselnd den Werth $x + \frac{1}{2}k$ und $x - \frac{1}{2}k$ repräsentiren, bei Addition einer geraden Anzahl derselben die Gröfse k demnach gänzlich verschwinden und ein bekanntes Vielfaches der zu suchenden Gröfse x resultiren mufs. Dieſs führt zu der Vorschrift:

Um die Ruhelage x zu finden, beobachte man eine ungerade Anzahl n successiver äufserster Zeigerstellungen: I, II, III, ..., nehme sodann die nächst kleinere gerade Zahl $(n - 1)$ arithmetischer Mittel: $(I + II) : 2$, $(II + III) : 2, \ldots$ und von diesen allen abermals das arithmetische Mittel:

$$\frac{1}{n-1}\left\{\frac{\text{I} + \text{II}}{2} + \frac{\text{II} + \text{III}}{2} + \ldots\right\} = x.$$

Obige Regel befolgte Bunsen, indem er, nachdem das Maximum der Abweichung unter 6 gesunken war, mit einem Fernrohr *sieben* aufeinanderfolgende äufserste Lagen der Zeigerspitze beobachtete, aus diesen Zahlen — wie unten zu ersehen — die *sechs* betreffenden arithmetischen Mittel bildete und schliefslich von diesen allen abermals das Mittel nahm:

+ 5,9	
− 4,4	+ 0,75
+ 5,3	+ 0,45
− 3,9	+ 0,70
+ 4,8	+ 0,45
− 3,4	+ 0,70
+ 4,4	+ 0,50

$$x = \frac{3{,}55}{6} = + 0{,}592.$$

Um aus zwei wenig von einander abweichenden Ruhelagen x und x' die Differenz Δ der Belastung in beiden Fällen zu erhalten, bedient man sich nach Bunsen der Gleichung:

$$\Delta = (x - x')\delta,$$

worin δ das vorher experimentell ermittelte kleine Gewicht bedeutet, welches bei der betreffenden Belastung die Ruhelage der Zeigerspitze gerade um einen Skalentheil verschiebt.

Das in meinem citirten Aufsatze S. 106 aufgestellte System von 12 Gleichungen zwischen 13 Gewichtsstücken *genügt* zur Berechnung einer Reductionstabelle für jene Stücke. Falls es jedoch die Zeit gestattet, wird man wohl thun, die gröfstmögliche Anzahl von Beziehungen experimentell herzustellen, welche in unserm Falle fast auf das Doppelte von 12, nämlich auf 21 sich beläuft, da für die Stücke 200, 20 und 2 je *drei*, und für die Stücke 100', 10' und 1'' je *zwei* Gleichungen, statt je Einer, gebildet werden können. Für das Stück 20 z. B. wären aufser der mitgetheilten Beziehung $20 = 10' + 10 + 0{,}0005$ noch die zwei weiteren zu ermitteln:

$$20 = 10' + 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + \text{Corr.}$$
$$20 = 10 + 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + \text{»}$$

und für das Stück 10' aufser der gegebenen $10' = 10 + 0{,}0000$ noch die zweite:

$$10' = 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + \text{Corr.}$$

Die Ableitung der Reductionstabelle würde durch diese vermehrte Zahl von Gleichungen in nichts geändert; man hätte nur die arithmetischen Mittel aller (bei genauen Wägungen jedenfalls nahezu gleichen) für das nämliche Stück sich ergebenden Werthe in die Tabelle einzutragen.

Vielleicht ist es nicht überflüssig, wenn ich bei dieser Gelegenheit noch auf etwas anderes aufmerksam mache. Die in meinem vorausgegangenen Aufsatze ausgesprochene Theoreme bezüglich der durch den Gebrauch unreducirter Gewichtssätze auftretenden Fehler würden an unmittelbarer Klarheit noch gewinnen, wenn statt der Ausdrücke »positiver Fehler«, oder »negatives Fehlermaximum« und dgl. Wen-

dungen benutzt würden, wie diese: »Die dem directen Resultat der Wägung beizufügende *Correction* erlangt ihr positives (negatives) Maximum, wenn etc.« Als die bei der absoluten und bei der relativen Gewichtsermittelung überhaupt auftretenden *Fehler* bezeichnete ich nämlich die Ausdrücke:

$$\Sigma(a+\alpha) - \Sigma a = \Sigma\alpha, \text{ und}$$
$$\frac{\Sigma(a+\alpha)}{\Sigma(m+\mu)} - \frac{\Sigma a}{\Sigma m}.$$

Dieſs sind aber factisch nichts anders als die (positiven oder negativen) *Correctionen*, welche den unmittelbaren Wägungsresultaten Σa und $\Sigma a : \Sigma m$ hinzugefügt werden müssen, um die richtigen Zahlen $\Sigma(a+\alpha)$ und $\Sigma(a+\alpha) : \Sigma(m+\mu)$ zu erhalten.

Einige in meiner citirten Abhandlung stehen gebliebene Druckfehler sind leicht als solche zu erkennen:

S. 107 Z. 1 v. u. lies $x =$, statt $= x$.

S. 110 Z. 6 v. u. lies $a+\alpha'$, statt $\alpha+a'$.

S. 112 Z. 4 v. o. lies 0,9997146, statt 0,9907146.

Wiesbaden, August 1869.

IX. *Ueber die specifischen Gewichte basaltischer Laven; von Hr. Mohr.*

In Bd. 136 dieser Annalen S. 509 befindet sich eine kleine Notiz des Hrn. Dr. v. Lasaulx über den oben bezeichneten Gegenstand, welche leicht zu mifsverständlicher Auffassung führen könnte. Hr. v. L. theilt auf S. 511 eine Anzahl specifischer Gewichtsbestimmungen mit, welche an wirklichen Gesteinen genommen sind. Es unterliegt keiner Frage, dafs in einem vulkanischem Ausbruche Schlacken von sehr verschiedenem specifischen Gewichte vorkommen, je nachdem das ursprüngliche Gestein mehr oder weniger der feurigen Einwirkung ausgesetzt war. Die Bimsteine, welche

aus dem Laacher See submarin herausgeworfen sind, haben das geringste specifische Gewicht 2,2 bis 2,3 und es finden sich die natürlichen ursprünglichen Silicate von dem spec. Gewichte 2,56 an, durch alle Formen der Schmelzung und Auflockerung herab, bis zu dem oben angeführten spec Gewichte des Bimssteins. Es unterliegt also keiner Frage, dafs die Abnahme des spec. Gewichtes lediglich von dem Grade des Feuers abhängt, dem das Gestein ausgesetzt war. Die Vorläufer dieser Thatsache finden sich in diesen Annalen vorzüglich in Arbeiten von Prof. Magnus über die Abnahme des spec. Gew. beim Vesuvian durch Schmelzen Bd. 20, S. 477 und beim Granat Bd. 22, S. 393; am schlagendsten in der vortrefflichen Untersuchung Heinrich Rose's über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure Bd. 108, S. 1.

Wenn man diese Summe von Thatsachen betrachtet, kann man sich nur wundern, wie Hr. v. L. das eigentliche Verhältnifs so vollständig verkennen konnte, dafs man nach seiner Darstellung glauben sollte, als wären die dichteren Gesteine durch Contraction beim Erstarren aus den Schlacken entstanden, während doch nur das Eine feststeht, dafs die specifisch schweren Silicate durch langes Erhitzen oder Schmelzen einen ansehnlichen Verlust an spec. Gew. erleiden. Es sind deshalb die oben angeführten Gewichtsbestimmungen an Laven ohne allen Werth, und würden nur dann eine Bedeutung erlangt haben, wenn der Verf. dieselben Laven stärkeren Hitzgraden ausgesetzt und dann ermittelt hätte, ob sie noch eine fernere Einbufse an spec. Gew. zeigten. Dafs ein geschmolzenes Silicat durch noch so langsames Erstarren ein höheres specifisches Gewicht erlange, ist absolut unbewiesen, und nach den Aeufserungen von Mitscherlich (diese Ann. Bd. 33, S. 340 Anmerk.) sehr unwahrscheinlich; aber ganz sicher steht fest, dafs Basalt, Trachyt, Granat, Gneifs, Glimmerschiefer überhaupt alle Silicatgesteine durch Erhitzen an spec. Gewicht abnehmen. Es ist deshalb auch der Ausdruck des Hr. v. L.: »es ergiebt sich eine Zunahme des spec. Gewichtes der verschiedenen

vulkanischen Producte« ganz falsch, sondern es mufs eine *Abnahme* heifsen.

Ebenso heifst es l. c. S. 512: »Wie die Producte basaltischer Art, die wir in diesen Laven vor uns sehen, vom glasigen zum vollkommen krystallinisch steinigen Erstarrungszustande übergehen, wachsen auch ihre spec. Gewichte und führen uns so in ununterbrochener Scale auf die specifischen Gewichte der echten Basalte.« Diese Art der Darstellung schlägt den Thatsachen ins Angesicht, denn wir können noch heute künstlich aus jedem Basalte jede nur mögliche Auflockerung der Schlacke hervorbringen, aber nicht mehr aus einer Schlacke einen natürlichen Basalt, selbst nicht was sein spec. Gewicht anbetrifft. Unser Schlufs hat also einen festen Boden, wenn wir annehmen, dafs die leichteren Formen der vulkanischen Producte durch Feuer aus dem schwereren entstanden sind. Die ganze Frage streift nun sehr wohl an eine andere, über die Entstehung des Basaltes, die wir hier nicht in Angriff nehmen, und die auch mit der oben ausgesprochenen Ansicht des Hr. v. L. über das Erstarren des Basaltes aus einer Lave sehr im Widerspruch steht; denn es ist nicht nur das spec. Gewicht, welches dagegen spricht, sondern die Gegenwart von Wasser, Spatheisenstein, kohlensaurem Kalk, wasserhaltigen Zeolithen, die fast in keinem echten Basalte, wohl aber in den Schlacken und Laven fehlen, mögen dieselben natürliche oder künstliche seyn.

Die Arbeit des Hrn. v. L. gipfelt nun im folgenden Satze: »Somit erscheint die Unterscheidung zwischen Laven und Basalten völlig unbegründet; im Basalte sehen wir die vollkommensten krystallinisch steinigen Erstarrungsproducte (kohlens. Eisenoxydul, Kalkspath?) sie haben auch das höchste specifische Gewicht unter allen gleichgearteten Producten desselben Eruptionspunktes.«

Es ist fast unbegreiflich, wie man zu einem solchen Schlusse kommen kann, wenn man die erwähnten Thatsachen im Auge hat.

Die natürlichen Silicate enthalten ohne Ausnahme 1 bis

3 Proc. Wasser, viele enthalten kohlensaure Verbindungen oder Zeolithe, alle besitzen ein hohes specifisches Gewicht, welches sie gleichzeitig mit Wasser, Carbonaten beim Schmelzen verlieren, und nun soll der Unterschied zwischen dem dichten wasserhaltigen Basalte der Säulen und der porösen Schlacke der Eifel und Auvergne nicht mehr bestehen. Gerade weil wir nach unserm Willen jeden Granit in die immer specifisch leichteren Formen des Bimsteins verwandeln können, ist es unmöglich, dafs die dichtere Form aus dem Schmelzflusse hervorgegangen sey. Man braucht nur die zähflüssige, in Fäden anreihbare Masse eines geschmolzenen Feldspathes gesehen zu haben, um, wie Mitscherlich sagt, nicht mehr zu versuchen, den Feldspath durch Schmelzen und Erstarren in Krystallform zu bringen. Die Annahme von dem eruptiven Hervorbrechen des Basaltes wird, aufser durch die unverträglichen Bestandtheile seines Gemenges, durch die Art seines Vorkommens wiederlegt. Wie könnte der Riesendamm, der fast eine englische Meile ins Meer läuft, und die Fingal's Höhle auf Staffa im Meere zu Säulen erstarrt, und nicht zur lockersten Schlacke aufgetrieben worden seyn.

X. *Ueber Emission und Absorption der bei niederen Temperaturen ausgestrahlten Wärme; von G. Magnus.*

(Aus d. Monatsber. d. Akad. Juni 1869.) [1])

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Die verschiedenen Körper strahlen, bis 150° C. erhitzt, verschiedene Arten von Wärme aus.

2. Es giebt Körper, die nur eine Wärmeart aussenden, andere, die viele ausstrahlen.

1) Diese Notiz hätte eigentlich der in Heft IX, S. 174 vorausgehen sollen. P.

3. Zu den ersteren gehört das Steinsalz wenn es ganz rein ist. Ebenso wie der glühende Dampf desselben, oder des einen seiner Bestandtheile, des Natriums, nur *eine* Farbe ausstrahlt, ebenso sendet es selbst bei 150° C. nur eine Art von Wärme aus. Es ist monothermisch, wie sein Dampf monochromatisch ist.

4. Das Steinsalz absorbirt die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme in grofser Menge und stärker als die des Sylvins und anderer Wärmearten. Es läfst daher nicht, wie Melloni und Knoblauch behaupten, alle Wärmearten gleich gut durch.

5. Die Absorption durch Steinsalz nimmt mit der Dicke der absorbirenden Platte zu.

6. Die grofse Diathermansie des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen desselben für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, dafs es nur eine einzige Wärmeart ausstrahlt und folglich auch nur diese eine absorbirt, und dafs fast alle andern Körper bei der Temperatur von 150° C. Wärme aussenden die nur einen kleinen Antheil oder gar keine von den Strahlen enthält, welche das Steinsalz aussendet.

7. Der Sylvin (Chlorkalium) verhält sich ähnlich wie das Steinsalz, ist aber nicht in gleichem Maafse monothermisch. Auch bei diesem ist die Analogie mit seinen glühenden Dämpfen oder denen des Kaliums vorhanden, das bekanntlich ein fast continuirliches Spectrum liefert.

8. Der Flufsspath absorbirt die reine Steinsalzwärme fast vollständig. Man sollte deshalb erwarten, dafs die Wärme, die er aussendet, auch stark vom Steinsalz absorbirt werde. Es gehen indefs 70 Proc. derselben durch eine Steinsalzplatte von 20^{mm} Dicke. Mit Rücksicht auf die Summe der Wärme, die der Flufsspath aussendet, die mehr als dreimal gröfser als die vom Steinsalz ist, liefse sich diese Erscheinung wohl erklären, doch bedarf diefs noch weiterer Untersuchung.

9. Wenn es möglich wäre von der bei 150° C. ausgestrahlten Wärme ein Spectrum zu entwerfen, so würde, wenn Steinsalz der ausstrahlende Körper wäre, diefs Spectrum nur *eine* Bande enthalten. Wäre Sylvin zur Ausstrahlung benutzt, so würde das Spectrum ausgedehnter seyn, aber doch nur einen kleinen Theil von dem Spectrum einnehmen, das von der Wärme entstehen würde, die vom Kienrufs ausgestrahlt wird.

XI. *Notiz zu dem Aufsatze: Eine Bestimmung der specifischen Wärme der Luft von F. Kohlrausch*[1]*;*

von Dr. August Kurz,
Prof. d. Maschinenbauschule in Augsburg.

(Aus einem Schreiben an den Herausgeber.)

Jene Abhandlung hat mich ebenso sehr vom experimentellen wie vom theoretischen, vom Standpunkte der Wissenschaft wie der Schule interessirt: und ich suchte mir darum von den dort gebrauchten Formeln genaue Rechenschaft zu geben, die ich in Kürze und mit Anschluſs an die gebrauchten Bezeichnungen folgen lasse.

Der anfängliche Zustand der Luft im Recipienten, der momentane nach Vollendung des Kolbenzugs und der schlieſsliche nach Ausgleich der Temperatur dieser, nunmehr im Recipienten und Stiefel eingeschlossenen, Luft mit der Umgebungstemperatur seyen in bekannter Weise formulirt

$$\frac{pv}{273+\theta} = \frac{(p-y_0)v'}{273+\theta'} = \frac{p'v'}{273+\theta} \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

wovon wegen des Späteren namentlich hervorgehoben werde

$$pv = v'p' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Aus (1) erhält man

$$\frac{p'}{p'-y_0} = \frac{273+\theta}{272+\theta'},$$

oder

$$\frac{y_0}{p'} = \frac{\theta-\theta'}{273+\theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

(Das Nämliche erhält man, noch etwas einfacher, durch Betrachtung der beiden letzteren Zustände der bloſs im Recipienten zurückgebliebenen Luft

$$\frac{(p'-y_0)v}{273+\theta'} = \frac{p'v}{273+\theta}).$$

Zu meiner Gleichung, wenn man die von Kohlrausch gebrauchte hinzufügt

$$\frac{\theta-\theta'}{273+\theta} = \frac{p-p'}{p} \cdot \frac{c-c'}{c'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

erhält man

$$y_0 = p' \cdot \frac{p-p'}{p} \cdot \frac{c-c'}{c'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

1) Diese Ann. Bd. 136, S. 618.

und hieraus

$$\frac{c}{c'} = 1 + \frac{y_0}{p - p'} \cdot \frac{p}{p'} \quad \ldots \ldots \quad (c).$$

(Die Gleichung (*b*) des Originals hat im Nenner c statt c' welches als Druckversehen durch die Gleichungen (*a*) und (*c*) controlirt wird.)

Um (*a*) zu erhalten, setze ich das Gewicht der ganzen eingesperrten Luftmasse vom anfänglichen Volum v (Recipient) und schliefslichen Volum v' (Recipient plus Stiefel) gleich Eins; dann beträgt die Wärme-Aufnahme innerhalb des zweiten bis zum dritten Zustande

$$c'(\theta - \theta').$$

Diese Wärmemenge *wäre* in Arbeit verwandelt worden während des ersten bis zum zweiten Zustande, *wenn* die Luft (pv) plötzlich dem geringeren Drucke p' ausgesetzt worden wäre und sich diesem entsprechend auf das Volum v' ausgedehnt hätte; so dafs, wenn in diesem I. Acte keine äufsere Wärme hinzutreten konnte, diese Wärme-Abgabe gleich der Wärme-Aufnahme im II. Acte seyn müfste.

$$c'(\theta - \theta') = Ap'(v' - v)$$

($A = \frac{1}{425}$ das Wärmeaequivalent der Arbeitseinheit; ich erinnere gleichzeitig an die noch zu brauchende Constante R des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes in (1) und an die bekannte Relation $c - c' = AR$)

$$\begin{aligned} c'(\theta - \theta') &= Ap'v' - Apv \cdot \frac{p'}{p} \\ &= Apv \cdot \frac{p - p'}{p} \text{ vermöge (2)} \\ &= AR(273 + \theta) \cdot \frac{p - p'}{p} \text{ vermöge (1)} \\ &= (c - c')(273 + \theta) \cdot \frac{p - p'}{p} \end{aligned}$$

woraus wirkich die Gleichung (*a*) sich ergäbe.

Aber man sieht schon, dafs diese theoretischen Annahmen der wirklichen Luftpumpe nicht entsprechen. Die Luft arbeitet nicht, sondern man hat eher den berühmten Joule'schen Versuch vor sich, dafs ein Luftquantum sich in ein Vacuum ausdehnen kann ohne Wärmeverlust. Die reine Theorie läugnet überhaupt die Temperatur θ'.

Augsburg am 4. August 1869.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1869. ANNALEN No. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXVIII.

I. *Untersuchung über den Glimmer und verwandte Minerale; von Dr. Max Bauer in Tübingen.*

Trotz aller der vielen, von den bedeutendsten Männern unternommenen Untersuchungen des Glimmers ist man eigentlich über alle Verhältnisse desselben noch fast völlig im Unklaren. Trotz aller der vielen Analysen, die schon von Glimmern gemacht worden sind, ist es bis jetzt nicht gelungen, eine befriedigende Formel herzuleiten; das Krystallsystem ist noch nicht mit vollständiger Sicherheit bekannt, wenigstens haben noch in jüngster Zeit verschiedene Schriftsteller verschiedene Ansichten in dieser Richtung ausgesprochen; die optische Orientirung, die Bestimmung der Lage der Ebene der optischen Axen gegen die Krystallflächen läfst noch vieles zu wünschen übrig, trotz der bedeutenden Arbeiten von Sénarmont, Grailich u. A. Es dürfte deshalb vielleicht von Interesse seyn, eine Anzahl von Gliedern gerade in dieser letzteren Richtung mittelst einer neuen Methode krystallographisch-optisch zu untersuchen. Die chemischen Verhältnisse bleiben bei vorliegender Untersuchung vollständig ausgeschlossen. Es soll aber hier schon angedeutet werden, dafs von einer combinirten krystallographisch-optischen und chemischen Untersuchung einer möglichst grofsen Zahl von Glimmern wohl interessante Resultate zu erwarten wären.

Was die Krystallform anbelangt, so haben die verschiedenen Gelehrten sogar über die Glimmer verschiedene Ansichten, welche sich durch ihre mefsbaren Flächen am besten zu einer genauen krystallographischen Untersuchung eignen, nämlich über die Vesuvischen. Der Grund davon liegt hauptsächlich

in der eigenthümlichen Art der Anordnung der verschiedenen Flächen, welche verschiedene Deutungen zuläfst. Es war hauptsächlich Kokscharow (Mat. zur Min. Rufslands II, S. 113), welcher hierüber Untersuchungen anstellte und diese Krystalle für zweigliedrig mit hemiëdrischer Ausbildung erklärte. Doch im gleichen Werk (Bd. II, S. 291), in einem Anhang zum Glimmer, nahm er diese Ansicht zurück, und stellte die Krystalle ins rhomboëdrische System. Hessenberg (Abhandl. der senkenb. Gesellsch. VI, 15) untersuchte ebenfalls, durch Kokscharow angeregt, eine Anzahl von Glimmerkrystallen vom Vesuv, und bestätigte das letztere von Kokscharow gefundene Resultat, dafs diese Krystalle dem rhomboëdrischen System zuzuweisen sind. Die, allerdings etwas mangelhafte, optische Untersuchung mit der Turmalinzange gab das schwarze Kreuz der einaxigen Krystalle.

Kann man nun nach diesen Untersuchungen kaum mehr über die krystallographische Stellung der Glimmer vom Vesuv und aller einaxigen Glimmer überhaupt im Zweifel seyn, so stöfst man wieder auf Schwierigkeiten bei den nicht als Krystalle mit wahrnehmbaren Flächen vorkommenden zweiaxigen Glimmern. Hier hat man sich bei Bestimmung des Krystallsystems, das jedenfalls nicht das rhomboëdrische seyn kann, nach anderen Merkmalen umzusehen. Diese Merkmale sind vor Allem die ziemlich häufig vorkommenden Zwillinge und die Lage der optischen Axen und Mittellinien. Die Zwillinge haben immer den Hauptblätterbruch gemein, welcher durch die beiden Individuen ununterbrochen hindurchgeht und auf welchem in beiden die Mittellinie senkrecht steht. Solche Zwillinge sind in zwei Systemen möglich, im 2gliedrigen und im 2 + 1 gliedrigen. Im 2gliedrigen System haben beide Individuen den Blätterbruch gemein, wenn sie eine Fläche der rhombischen Säule gemein haben und umgekehrt liegen (Gesetz des Arragonits, wo allerdings der Blätterbruch parallel der Gradendfläche fehlt). Im 2 + 1 gliedrigen System haben beide den Blätterbruch gemein, weil sie die Schiefendfläche der schiefen rhombischen Säule gemein haben und umgekehrt liegen,

etwa wie die Individuen 1 und 3 oder 2 und 4 der Adularvierlinge. (Quenstedt, Mineralogie 2. Aufl., 220) oder wie die Feldspathzwillinge von Manebach und Pfitsch, welche nach dem ersten Zwillingsgesetz Naumann's (Elemente 5. Aufl., 297) gebildet sind und *P* gemein haben. Der Blätterbruch wäre dann die Medianebene 0 1 0, die Zwillingsfläche 0 0 1. Der letztere Fall, obwohl also krystallographisch nicht unmöglich, wird aber durch die optischen Verhältnisse ausgeschlossen. Beidemale verlangt die Symmetrie, dafs die Mittellinie senkrecht zum Blätterbruch steht, was beim Glimmer durchweg der Fall ist. Diefs giebt also keine Entscheidung; entscheidend ist dagegen die Anordnung der Farben im convergirenden polarisirten Licht. Bei der nicht unbedeutenden Dispersion, die alle Glimmer zeigen, müfste man im zweiten Fall die Erscheinung wahrnehmen, die man in einem senkrecht zur Orthodiagonale geschliffenen Boraxkrystall sieht, nämlich die von Descloizeaux sogenannte »Dispersion« *tournante*. Diefs sieht man aber nicht, sondern stets ein Bild, das gegen zwei zu einander senkrechte Axen symmetrisch liegt, deren eine durch die zwei Punkte geht, wo die optischen Axen den Blätterbruch durchbohren, die andere durch den Punkt, wo die Mittellinie die Oberfläche trifft, ganz wie es im zweigliedrigen System die Symmetrie erfordert. Wir haben also die sog. Muskowite nothwendig ins 2gliedrige System zu verweisen, wie es Sénarmont, Grailich u. A. schon längst gethan haben, während Miller (*Phillips, an elementary introduction etc.* 2. Aufl. bearbeitet von Brooke und Miller 1852) sie noch für 2 + 1 gliedrig erklärt.

Bei den krystallographischen Untersuchungen der gewöhnlichen Glimmer, welche keine mefsbaren Flächen haben, hat man sich hauptsächlich an die nicht selten vorhandenen meist rohen Säulenflächen zu halten. Wo auch diese fehlen, mufs man zu den Rissen und Falten, welche alle Glimmer zeigen, seine Zuflucht nehmen.

Betrachtet man eine Glimmerplatte mit der Lupe, oder noch besser unter dem Mikroskop, so sieht man überall

eine grofse Anzahl von Streifen und Linien, die theils gerade sind, theils krumm die Platte nach allen Richtungen durchziehen. Die letztern krummen Linien sind das Resultat des unsauberen Abspaltens. Die Platten sind nicht überall gleich dick, auf der Oberfläche der Platte liegen noch sehr dünne Blättchen auf, und deren unregelmäfsige Umrisse erzeugen die krummen Linien.

Anders sind die in gerader Richtung verlaufenden Linien aufzufassen. Diese sind nichts anderes, als Spuren von Blätterbrüchen: Suchen wir die Richtung zu bestimmen, in welcher sie verlaufen, so sehen wir zunächst ein System von Rissen parallel den auch als Krystallflächen auftretenden Flächen einer rhombischen Säule (deren Winkel zwar etwas wechselt, der aber von 120° so wenig verschieden ist, dafs wir der Einfachheit halber ihn als genau $= 120°$ annehmen wollen) und parallel der geraden Abstumpfung der scharfen Säulenkante. Dieses System von Rissen würde vollständig ausgebildet reguläre Sechsecke bilden. Hierzu kommt nun aber noch ein zweites System, das vollständig ausgebildet, ebenfalls ein reguläres Sechseck bildet, und gegen das erste System so liegt, wie die erste sechsseitige Säule gegen die zweite. Das erste System stumpft die Kanten des zweiten gerade ab, und umgekehrt. Giebt man der ersten Säule das Zeichen p, so können wir auch die ihr parallelen Spalten und Risse mit p bezeichnen, und es ist $p = 1\,1\,0$; dann ist die Abstumpfung der scharfen Säulenkante $b = 0\,1\,0$; die zweite Säule ergiebt sich leicht $p_3 = 1\,3\,0$; die Abstumpfung ihrer scharfen Kante (der stumpfen von $1\,1\,0$) ist $a = 1\,0\,0$. Der Blätterbruch $c = 0\,0\,1$. p und p_3 sind aufeinander senkrecht. Bei den einaxigen Glimmern ist es ganz analog. Man hat ebenfalls zwei Sechsecksysteme, welche aber hier wirkliche reguläre Sechsecke sind, und der ersten und zweiten sechsseitigen Säule entsprechen.

Da man zur krystallographischen Untersuchung meist nur diese Risse und Spalten hat, und andere Anhaltspunkte gewöhnlich fehlen, so handelt es sich darum, die zwei Systeme sicher von einander zu unterscheiden. Dieſs hat bei

gut ausgebildeten Glimmertafeln keine Schwierigkeit, denn der Bruch p_3 und a ist ein ausgezeichneter Faserbruch, so zwar, dafs man an guten Stücken mit grofser Leichtigkeit Fäden wie beim Asbest lostrennen kann, während bei p und b nie auch nur die Spur einer solchen Faserung beobachtet werden konnte. Auch gehen p_3 und a häufig sehr prägnante Falten parallel, welche die Unterscheidung oft sehr erleichtern. Aber diese unterscheidenden Merkmale finden sich wie gesagt nur bei ganz guten Stücken, während sich die Mehrzahl der Glimmer ohne Faserbruch, ohne Falten und ohne Krystallflächen zeigt. Hier beginnen die Schwierigkeiten der Untersuchung und hier beginnen die Irrthümer, die sich bei Sénarmont in seinem Aufsatz über den Glimmer (*Annales de chimie et de physique III. sér.*, 1852, *pag.* 171) und bei Grailich (Sitzungsb. d. Wiener Akad. Math.-naturw. Klasse XI. Bd., 1853, *pag.* 46) eingeschlichen haben, eben weil es bis jetzt kein Mittel gab, die zwei Systeme von Blätterbrüchen sicher zu unterscheiden, welche sich in Gestalt von geradlinigen Rissen und Spalten am Glimmer zeigen. Diese frühere Unmöglichkeit ist der Grund, warum die älteren Untersuchungen von Sénarmont (*Ann. de chim. et de phys.* 3. *sér.*, 1852, *pag.* 171), Grailich (Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. XI, S. 46) und Silliman (*Am. Journ.* (2), *t.* X, *p.* 372) theilweise nicht mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit übereinstimmen. Die Abweichungen beziehen sich hauptsächlich auf die Orientirung der Ebene der optischen Axen und, namentlich bei Sénarmont, auf die Deutung der Zwillinge, von denen weiter unten noch näher die Rede seyn soll.

(Eine Zusammenstellung der Resultate oben erwähnter älterer Untersuchungen findet man in Grailich's Uebersetzung des Lehrbuchs der Krystallographie von Miller S. 279 ff.).

Das hier angewandte Mittel zur Unterscheidung der zwei Spaltensysteme ist die von Hrn. Prof. Reusch in Tübingen entdeckte sogenannte Körnerprobe, welche derselbe auch schon auf andere Mineralien mit dem besten

Erfolg angewandt hat, namentlich zum Studium der Structur von Steinsalz, Kalk- (Doppel-)spath und Gyps. (Siehe Monatsber. der Berl. Akad.: 9. Juni 1868, vom April 1867 und vom 4. Februar 1869.)

Das Verfahren, von dem unten näher die Rede seyn soll, besteht darin, dafs man auf die Glimmerplatte des unter dem Namen Körner bekannte Instrument aufsetzt und mit einem leichten Hammerschlag dessen Spitze in den Glimmer eintreibt. Dadurch entsteht ein Stern, dessen sechs Strahlen von dem Mittelpunkt ausgehen, der durch die Spur der Körnerspitze bezeichnet ist. Diese Strahlen schneiden sich stets unter 60° und dieser sechsstrahlige Stern ist es, der uns die Unterscheidung beider Spaltensysteme ermöglicht, da seine Strahlen stets in allen Glimmern den Spalten p und b parallel sind.

Diese Annahme, dafs die Schlaglinien parallel p und b, also parallel der Hauptsäule und der Abstumpfung ihrer scharfen Kante sind, machte schon Hr. Prof. Reusch in seiner zweiten Abhandlung über den Glimmer vom 4. Februar 1869, nachdem er in der ersten Glimmerabhandlung angenommen hatte, die Schlaglinien seyen parallel p_3 und a. Damals hatte er nur ein unbedeutendes Material von Glimmern zur Verfügung, später aber eine grofse Anzahl der schönsten Exemplare, durch deren Untersuchung er zu der oben erwähnten Annahme geführt wurde. Dafs sie die richtige ist, wird auch aus dem Verlauf dieser Untersuchung hervorgehen.

Eine derartige Annahme hält zwar Reusch in seinem vorhin citirten Aufsatz vom Juni 1868 für eine ziemlich willkürliche, welche allerdings dem krystallonomischen Instinkt nicht zuwider sey. Sie wird aber durch eine Reihe von Umständen in einer Art bestätigt, dafs es wohl Niemandem einfallen wird, sie zu bestreiten, trotzdem dafs die Art der Darstellung dieser Blätterbrüche eine ganz neue, ungewohnte ist.

Einmal zeigt die Analogie mit andern Mineralen, dafs durch den Körner wirklich Blätterbrüche erzeugt werden,

welche möglichen Krystallflächen parallel sind. Ich erwähne nur das Steinsalz, wo durch Anwendung des Körners die sechs Flächen des Granatoëders mit einer Deutlichkeit dargestellt werden können, die keinen Zweifel übrig läfst. Aehnlich beim Kalkspath.

Dafs speciell beim Glimmer die Linien der Schlagfigur mit dem Krystallsystem im engsten Zusammenhang stehen, beweist die Lage der Ebene der optischen Axen gegen dieselben. Wenn die optische Mittellinie senkrecht auf dem Blätterbruch steht, so erfordert die Symmetrie des 2gliedrigen Systems, dafs die Axenebene entweder parallel der Makro- oder der Brachydiagonale der rhombischen Säule sey. Untersuchen wir nun die Lage der Ebene der optischen Axen gegen die Schlagfigur, so finden wir stets, dafs die Axenebene entweder senkrecht zu einer Schlaglinie, oder parallel derselben ist. Diese Schlaglinie heifst die »charakteristische Schlaglinie«. Daraus folgt sehr einfach, dafs diese charakteristische Linie entweder die scharfe oder die stumpfe Kante der Hauptsäule p abstumpft, also entweder parallel a oder parallel b seyn mufs, dann sind aber die zwei anderen Schlaglinien entweder p oder parallel p_3, da sie mit der charakteristischen den Winkel von 60° machen.

Um nun zu sehen, welcher Säule die zwei Schlaglinien parallel sind, machen wir die Körnerprobe an möglichst vielen Glimmern, welche entweder deutliche Krystallflächen oder noch besser, deutliche fasrige Brüche zeigen, und da bemerkt man nun, dafs die Schlaglinien nie anders verlaufen, als parallel den natürlichen Krystallflächen oder senkrecht zu den Faserbrüchen. Bei einaxigen Glimmern giebt es keinen Faserbruch, aber die Schlaglinien sind hier stets parallel den Flächen der ersten sechsseitigen Säule, welche bei diesen Glimmern so häufig als Krystallfläche aufzutreten pflegt.

Zieht man alle diese Verhältnisse in Betracht, so darf man gewifs, ohne eine willkürliche Annahme zu machen, behaupten, dafs die Schlaglinien p und b parallel gehen und damit ist die Wichtigkeit der exacten Darstellung derselben

für Untersuchungen am Glimmer bewiesen, weshalb ich auch nicht unterlassen will, meine Erfahrungen über diesen Gegenstand mitzutheilen.

So leicht und einfach es auch beim ersten Anblick scheinen mag die Schlagfigur herzustellen, so schwierig stellt es sich in gewissen Fällen heraus. Leicht und gut erhält man die Figur bei verhältnifsmäfsig harten und spröden Glimmern; schwierig und meist schlecht bei den mehr talkähnlichen, weichen. Je nach der Beschaffenheit der Exemplare hat man das Verfahren zu ändern, so dafs man keine allgemeine Regel geben kann. Man mufs eben bei jedem vorliegenden Glimmer probiren und die beste Methode zu finden suchen. Reusch (l. c. Juni 1868) nahm als Unterlage für den Glimmer die Hirnseite eines Buxstücks und einen eigentlichen Körner, den er von Zeit zu Zeit mit einer Schmirgelfeile schärfte; statt des harten Buxholzes nimmt man häufig mit Vortheil ein weicheres Holz (z. B. Lindenholz) oder auch Pappe, oder auch wohl Glas, das zwar oft schöne Figuren giebt, aber auch den Körner so ruinirt, dafs man ihn alle Augenblicke schleifen mufs, weshalb diese Unterlage weniger empfehlenswerth erscheint.

Auch kann man den Körner mit einer Nadel vertauschen: einer gewöhnlich starken Schneidernähnadel, der man auf einem guten Wetzstein eine etwas weniger scharfe Spitze anschleift, als sie ursprünglich hatte. Die Anwendung einer solchen Nadel ist sogar wohl in den meisten Fällen einem eigentlichen Körner vorzuziehen, bei ihrer Anwendung ist es aber nöthig, die Spitze häufig mit dem Wetzstein zu erneuern, wobei darauf zu sehen ist, dafs sie rein conisch und möglichst scharf sey.

Zum Schlagen benutzt man einen sehr kleinen Hammer.

Bei Ausführung der Operation hat man vor allem darauf zu sehen, dafs man keine zu dicken Stücke nimmt, weil diese nicht leicht gute Linien geben. Beim Schlag auf ein dickeres Stück kann es vorkommen, dafs es in mehrere Lamellen nach dem Blätterbruch zerspringt, und da zeigt dann zuweilen die unterste Lamelle eine schöne Schlagfigur, die

andere, namentlich die oberste, nur ein Gewirre von Linien, oder bleiben die Lamellen zusammenhaften, dann sieht man wohl unten, nicht aber auch oben, wo der Körner aufgesetzt wurde, deutliche Schlaglinien. Immer bleibt es besser, ein dünnes Stück zu wählen, das aber auch nicht zu dünn seyn darf, weil sonst die Spitze zu leicht durchdringt, auch beim allerleisesten Schlag, ohne etwas anderes als ein rundes Loch hervorzubringen. Die günstigste Dicke ist je nach dem vorliegenden Exemplar sehr verschieden und kaum in Zahlen ausdrückbar, läfst sich aber durch Versuche leicht finden. Ein Haupterfordernifs des Gelingens ist, dafs die Glimmerplatte ganz fest auf der Unterlage aufliegen mufs, weshalb man zur Anstellung dieser Versuche möglichst ebene Lamellen wählen mufs, wobei man wohl besonders darauf zu achten hat, dafs man möglichst reine und durchsichtige Stellen wählt, um den Körner oder die Nadel aufzusetzen.

Wenn man nun unter Beachtung aller dieser Bemerkungen beginnt die Schlagfiguren darzustellen, so kann man je nach den Umständen, die die Versuche im einzelnen Fall ergeben müssen, wieder auf zweierlei Weise verfahren: entweder setzt man die Nadel ganz auf die Glimmerplatte auf, oder man hält sie leicht zwischen den Fingern in geringer Entfernung über dem Glimmer. Dann giebt man mit dem Hämmerchen einen schwachen, raschen Schlag, so stark, dafs er gerade hinreicht die Spitze etwas in den Glimmer hineinzutreiben, nicht aber die ganze Lamelle zu durchbohren.

Im Anfang, ehe man es durch viele Uebung zu einiger Fertigkeit gebracht, will es nicht gelingen die sechs Strahlen so darzustellen, dafs sie die Richtungen der Säulenflächen unzweifelhaft anzeigen. Man sieht blofs ein Gewirre von Linien, die sich theils concentrisch um den Ansatzpunkt der Spitze herumlegen, theils bürstenförmig nach allen Richtungen von diesem Punkt ausstrahlen. Bald aber bringt man es so weit, dafs sich die Schlaglinien ganz scharf von den anderen Linien unterscheiden und weit über diese hinausreichen, und endlich ist man im Stande, wenigstens an hierzu

geeigneten Exemplaren, eine Schlagfigur so herzustellen, dafs man blofs den sechsstrahligen Stern sieht, nicht aber den Ansatzpunkt der Spitze.

Sind wir nun durch die Körnerprobe in den Stand gesetzt uns in allen Glimmern rasch und sicher krystallographisch orientiren zu können, so bleibt jetzt nur noch übrig, Einiges über die optischen Verhältnisse zu sagen.

Schon Biot in seinem: »*Mémoire sur l'utilité de la polarisation de la lumière etc.*« bemerkt, dafs es optisch zweiaxige und einaxige Glimmer giebt, was ganz mit den oben gefundenen krystallographischen Verhältnissen übereinstimmt. Die zweiaxigen sind ihrerseits wieder verschiedener Art, je nachdem sie einen grofsen Axenwinkel haben (Muskowit) oder einen kleinen (Phlogopit). Bei diesen letztern nun ist es häufig mit Schwierigkeit verbunden aus dem Axenbild allein zu entscheiden, ob man es mit einem ein- oder zweiaxigen Krystall zu thun hat, um so mehr, da es bekannt ist, dafs sogar bei ganz unzweifelhaft einaxigen Krystallen der Mittelpunkt des schwarzen Kreuzes sich ändert, so nach Descloizeaux beim Mellit, Vesuvian, Beryll, Ferrocyankalium. Descloizeaux hat auch ein Mittel angegeben, solche scheinbar zweiaxige von wirklich zweiaxigen Krystallen zu unterscheiden, indem nämlich bei den wirklich zweiaxigen, bei erhöhter Temperatur der Axenwinkel sich theilweise nicht unbeträchtlich ändert, bei den scheinbar zweiaxigen dagegen bei jeder Temperatur constant bleibt. Dieses Mittel ist zwar oft zur Unterscheidung dieser zwei Arten von Körpern unumgänglich nothwendig, ein anderes, weit einfacheres Mittel läfst sich aber bei dichroïtischen Krystallen anwenden, nämlich Haidinger's Dichrolupe oder Dove's Probe.

Beide Male handelt es sich darum zu untersuchen, ob der Glimmer senkrecht zum Blätterbruch Dichroïsmus zeigt oder nicht. Zeigt er solchen, so ist er entschieden nicht einaxig. Zeigt er keinen, so kann er zwar zweiaxig seyn, aber auch einaxig. Die Untersuchung auf Dichroïsmus ist also nicht geeignet, in allen Fällen die zweiaxigen von den

einaxigen sicher zu unterscheiden. Da sich aber die Mehrzahl der Glimmer dichroïtisch erweist, wenn man nur hinreichend dicke Platten anwendet, so kann man, ohne einen grofsen Fehler zu begehen, solche Glimmer, deren Axenbild im convergenten polarisirten Licht im Zweifel läfst, ob sie zwei- oder einaxig sind, die aber keine Spur von Dichroïsmus zeigen, für optisch einaxige erklären.

Es handelt sich nun zunächst darum, welche Methode der Beobachtung man zu wählen hat, um den Dichroïsmus der Glimmer zu studiren. Zunächst bietet sich als das einfachste Instrument die Dichrolupe dar, aber bald bemerkt man, dafs diese hier nicht genügt. Der Dichroïsmus der Glimmer äufsert sich nämlich vornemlich darin, dafs von dem Licht, das nach einer Richtung schwingt, beim Durchgang durch den Glimmer mehr absorbirt wird, als von dem, welches senkrecht dazu schwingt, die zwei Bilder, die die Lupe zeigt, werden sich also nicht verschieden gefärbt, sondern meist blofs verschieden intensiv erweisen. Betrachtet man aber die beiden Bilder in der Lupe ohne vorgehaltenen Glimmer, so sieht man, dafs beide schon an sich verschieden hell sind, was davon herrührt, dafs das natürliche weifse Licht schon theilweise polarisirt ist. Man wird also auf diese Weise wohl sehr grofse Intensitätsunterschiede beider Bilder sicher constatiren können, nicht aber kleinere, und diese kleineren sind gerade die häufigsten und für uns die wichtigsten. Dazu kommt noch, dafs das Auge für solche kleine Intensitätsunterschiede sehr wenig empfindlich ist.

Wir haben uns also nach einer anderen Methode umzusehen, und als solche bietet sich uns die Dove'sche Probe, die unsern Bedürfnissen vollkommen entspricht. Sie besteht darin, dafs man die Glimmerplatte, welche auf Dichroïsmus untersucht werden soll, als Analyseur benutzt und sie am Polarisationsinstrument so anbringt, dafs entweder die grofse oder die kleine Diagonale des Rhombus parallel der unteren Polarisationsebene ist. Ist der Glimmer dichroïtisch, d. h. werden beim Durchgang des Lichts durch

denselben die nach einer Richtung schwingenden Strahlen stärker absorbirt, als die senkrecht dazu schwingenden, so zeigen sich Erscheinungen analog denen, die man bei Anwendung einer parallel der Axe geschliffenen Turmalinplatte sieht, d. h. man sieht z. B. in einaxigen Krystallen ein schwarzes oder weifses Kreuz nebst den concentrischen Farbenkreisen; schwarz oder weifs ist das Kreuz, je nachdem die Ebene, in welcher die stärker absorbirten Strahlen schwingen, senkrecht oder parallel der untern Polarisationsebene ist. Zur Anstellung der Probe benutzt man gewöhnlich ein gekühltes Glas, das man im parallel polarisirten Licht durch die Glimmerplatte betrachtet. Bei manchen Sorten ist das Kreuz nur schwach, bei anderen fast so deutlich wie bei Anwendung einer Turmalinplatte. (Näheres hierüber: Dove, Farbenlehre S. 262.)

Um einen festen Alhaltspunkt zu haben wird bei entschieden 2axigen Glimmern die Platte stets so gelegt werden, dafs die grofse Diagonale senkrecht zur unteren Polarisationsebene ist. Als Hauptvorsichtsmafsregel sey nur noch angeführt, dafs die Glimmerplatte ganz eben und rein und genau senkrecht zu den einfallenden Strahlen seyn mufs, wenn die Probe ein gutes Resultat geben soll.

Ehe wir zur Beschreibung einzelner Glimmer übergehen, wollen wir noch eine allgemeine Betrachtung der Zwillinge, die gar nicht selten vorkommen, vorausschicken.

Da der Blätterbruch ununterbrochen durch alle Individuen hindurchgeht, und Umrisse mit einspringenden Winkeln kaum vorkommen, so ist man meist nicht im Stande die Zwillingsplatten von den einfachen anders zu unterscheiden, als durch das parallele polarisirte Licht, welches die einzelnen Individuen wegen ihrer verschiedenen Orientirung gegen die Polarisationsebenen in verschiedener Intensität erscheinen lassen.

Betrachten wir nun die Verhältnisse, welche sich ergeben, wenn die Zwillinge eine Fläche *p* gemein haben und umgekehrt liegen (siehe Fig. 1 Taf. II) unter der Voraussetzung, dafs die Rhombenwinkel genau $= 60°$ und $120°$.

Man sieht unmittelbar und kann leicht beweisen, dafs wenn p beiden Individuen gemeinschaftlich ist, nothwendig auch eine Fläche p_3 beiden gemein seyn mufs; aufserdem ein a des einen parallel einem p_3 des andern und umgekehrt, und ein b des einen einem p des andern. Die beiden Individuen haben also nicht blofs homologe Seiten gemein, aber das ist eine einfache Folge davon, dafs die Winkel 120° und 60° sind. Wäre diefs nicht der Fall, so würden auch die obengenannten weiteren Flächen nicht in beiden Individuen gemeinschaftlich seyn können, wie sie es wohl in der Natur auch nicht sind, da zwar die Winkel sich 120° und 60" sehr nähern, aber doch stets davon verschieden sind, wenn auch nur um eine nicht nachweisbare Gröfse. Merkwürdiger Weise macht Sénarmont aus diesen Zwillingen »*un groupement différent de l'hémitropie, parceque les faces juxtaposées ne sont pas homologues*«, obgleich er gleich nachher bemerkt, dafs dieses Verhältnifs blofs bei Winkeln von 120° und 60" vorkommen kann. (*Ann. de chim. et de phys. III, sér,* 1852, *p.* 177). In der That deutet er auch die am angeführten Ort beschriebenen und abgebildeten Zwillinge ganz unrichtig, und man wird leicht finden, dafs alle dem oben angegebenen Gesetz entsprechen.

Macht man auf solchen Zwillingen die Körnerprobe, so sieht man sofort, dafs die Schlaglinien in den Individuen parallel seyn müssen, da ja in jedem eine Linie parallel der gemeinsamen Fläche $\breve{p}$ ist.

Bestimmt man nun die Ebenen der optischen Axen, so machen diese in beiden Abtheilungen der Glimmer 60° mit einander. Man kann also das vorliegende Zwillingsgesetz in allen Fällen daran erkennen, dafs in beiden Individuen die Schlaglinien parallel sind und dafs die Axenebenen 60° mit einander machen.

Es soll nun in der im Vorhergehenden angedeuteten Weise eine Anzahl von Glimmern aus der Tübinger Universitäts-Mineraliensammlung untersucht werden, die mir durch die Güte des Vorstands, Hrn. Prof. v. Quenstedt, zugänglich gemacht worden sind. Aufserdem aber bin ich

auch noch Hrn. Prof. Reusch sehr zum Dank verpflichtet für Ueberlassung der nöthigen Instrumente aus dem physikalischen Kabinet, und namentlich für die grofse Aufmerksamkeit, die er meiner Arbeit schenkte und für manchen Rath, mit dem er mich unterstützte. Die Beschreibung einzelner Exemplare wird das Gesagte näher erläutern und ergänzen, und den Werth der neuen Methode klar machen.

Was die Eintheilung anbelangt, so sey gleich jetzt bemerkt, dafs die Ebene der optischen Axen theils in der grofsen Diagonale des Hauptrhombus liegt, also senkrecht zur charakteristischen Schlaglinie (Glimmer erster Ordnung) oder in der kleinen Diagonale, also parallel der charakteristischen Schlaglinie. (Glimmer II. Art.) In jeder Abtheilung folgen sich die einzelnen Exemplare der Gröfse des Axenwinkels nach, die einaxigen machen den Schlufs; als Anhang folgen noch einige glimmerähnliche Minerale.

I. Zweiaxige Glimmer.

A. Glimmer I. Art.

Die Ebene der optischen Axen senkrecht zur charakteristischen Schlaglinie (Fig. 9 Taf. I.)

1. *Glimmer von Venedig.* **Ganz farblos in dünnen Stücken, in dickeren schwach bräunlich. Selten Stücke mit regelmäfsigen Begränzungsflächen. Die charakteristische Schlaglinie ist senkrecht auf der Ebene der optischen Axen, welche also in der Makrodiagonale der rhombischen Säule liegt; eine, wie es scheint natürliche, Begränzungsfläche p_3 (gehört zu den Seltenheiten) parallel welcher ein ausgezeichnetes Faltensystem, sowie auch parallel der andern Fläche von p_3, welche ebenfalls als natürliche Begränzungsfläche vorhanden zu seyn scheint, aber weit weniger deutlich, als die vorhin erwähnte. Der Blätterbruch p_3 ist so ausgezeichnet an manchen Stücken, dafs man mit Leichtigkeit Lamellen abspalten kann, welche durch die Blätterbrüche p_3 gerade begränzt sind, also Rhomben von 60° bilden. In diesen Rhomben liegt die Ebene der optischen**

Axe in der Brachydiagonale, der Glimmer ist also scheinbar zweiter Ordnung, die Körnerprobe zeigt aber mit Sicherheit, dafs wir es mit einem Glimmer I. Art zu thun haben, und dafs die Rhombenflächen p_3 sind.

$$\varphi = 74^{\circ}\,36'.$$

Dove's Probe zeigt keine Reaction; ebenso wenig die Dichrolupe, was sich von vorn herein erwarten liefs, weil der Glimmer fast farblos ist.

2. *Glimmer von Zwiesel* aus einem grobkörnigen Granit mit viel Quarz, welcher Gänge im Gneis bildet.

Er ist hellblond und bildet dicke Platten von unregelmäfsig rhombischer Begränzung. Die Untersuchung im parallelen polarisirten Licht zeigt sofort, dafs wir es hier mit Zwillingen zu thun haben; schon Grailich hat diese beschrieben, abgebildet und richtig gedeutet (Sitzungsber. der Wiener Akad. 11. Bd. Jahrg. 1853). Die Zwillingsgränze ist eine feine unregelmäfsige Linie und die beiden Individuen machen an günstigen Stücken einen einspringenden Winkel von etwa 120°. Die Begränzung ist theilweise gerade, parallel p, auch die Zwillingsgränze ist so ziemlich eine Fläche p. Parallel p_3 sieht man an einzelnen Stellen einen deutlichen Faserbruch und sehr ausgeprägte Falten, letztere jedoch nur in einem Individuum, sowie feine Risse und Spalten; solche auch parallel b und a. Die Ebenen der optischen Axen machen mit einander 60° (Grailich l. c. spricht auch von einem Winkel der optischen Hauptschnitte von 30°, was ich aber nirgends beobachten konnte),

$$\varphi = 73^{\circ} \text{ (nach Grailich } 74^{\circ}).$$

Dichroïsmus bei dickeren Stücken deutlich.

In der oben angegebenen Orientirung des Glimmers, (Ebene der optischen Axen senkrecht zur unteren Polarisationsebene) sieht man ein deutliches weifses Kreuz in dem gekühlten Glas.

Die Dichrolupe zeigt eine sehr unbedeutende Farbendifferenz der Bilder, die vielleicht nur von deren verschiedener Helligkeit herrührt und also nur scheinbar ist.

3. *Glimmer von Wildbad im Schwarzwald* aus dem dortigen grobkörnigen Granit. Ziemlich grofse Platten. Blond.

Die Blätterbrüche p_3 und a, theilweise faserig, überwiegen so, dafs man auf den ersten Anblick diese für die nur sehr untergeordnet vorhandenen Säulenflächen p nimmt. Der faserige Bruch und die Körnerprobe leiten aber leicht auf den rechten Weg. Parallel p_3 eine sehr schiefe Falte, sowie feine Risse und Spalten. Solche auch parallel p. Eine tiefe Falte auch parallel b.

$$\varphi = 73^{0}.$$

Dove's Probe zeigt nichts, eben so wenig die Dichrolupe.

Enthält hell kirschrothe, theilweise sechsseitig begränzte Krystalltäfelchen eingeschlossen, welche wohl aus Eisenoxyd bestehen.

4. *Glimmer von Grofsullersdorf* in Mähren aus dem Granit.

Theilweise geradlinig begränzt. Deutlich bemerkbar ist ein Theil eines Rhombus von 60^{0}, dessen Seiten p sind, aufserdem sieht man noch eine Fläche p_3. Hier ist der faserige Bruch sehr deutlich. Parallel p_3 sieht man sehr starke Falten, ebenso parallel a, parallel p feine Spalten.

$$\varphi = 72^{0}.$$

Zeigt keinen Dichroïsmus.

5. *Glimmer von Freudenthal.* Mit Quarz aus dem Gneis von einem Bergabhang zwischen Karlsbrunnen und Ludwigsthal links vom Weg unweit Freudenthal.

Sehr undeutlich rhombisch begränzt durch die Flächen p, parallel welchen verschiedene starke Risse. Parallel p_3 ein sehr ausgeprägtes Faltensystem, etwas spärlicher auch parallel a.

$$\varphi = 71^{0}\,25'.$$

Die Dove'sche Probe giebt ein weifses Kreuz. Die Dichrolupe giebt zwei verschiedene Bilder, das ordentliche ist röthlich braun, das aufserordentliche hat einen Stich ins Grüne.

6. *Glimmer von Utön.* Dieser Glimmer wurde schon von Sénarmont untersucht und in die zweite Abtheilung gestellt, was entschieden unrichtig ist. (Siehe auch Reusch, am angeführten Ort). Die Ebene der optischen Axen ist unzweifelhaft senkrecht auf der charakteristischen Schlaglinie.

Hellblond mit silberartigem Glanz; ein faseriger Bruch parallel a ist sehr stark entwickelt; parallel damit auch sehr tiefe Risse. Weniger entwickelt ist ein Faserbruch und Risse parallel p_3, auch ein deutliches Faltensystem parallel p_3.

Der Glimmer ist von kleinen Feldspathkrystallen durchwachsen. Da wo ein solcher Krystall eine Lamelle durchsetzt, gehen oft Risse parallel p aus, eine Art natürlicher Körnerprobe.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel, die charakteristische Schlaglinie senkrecht zum Hauptfaserbruch, also die Axenebene senkrecht zur charakteristischen Schlaglinie.

$$\varrho = 71^0 \text{ (nach Sénarmont } 72^0 - 73^0).$$

Dichroïsmus ist blofs bemerkbar, wenn man zur Dove'schen Probe ganz reine, durchsichtige Stücke ohne Spalten und Risse wählt, in diesem Falle sieht man aber, selbst bei dünneren Stücken, deutlich das weifse Kreuz. Sind dagegen Spalten und Risse vorhanden, so zeigen selbst dichtere Stücke keine Spur einer Farbenerscheinung auf der gekühlten Glasplatte.

7. *Glimmer von Cam in Bayern* (so steht auf der Etiquette, sollte es vielleicht Cam in Böhmen seyn? Grailich's Beschreibung eines Glimmers dorther stimmt ganz mit dem vorliegenden, auch der Axenwinkel).

Aus einem sehr grobkörnigen Granit. Im weifsen Feldspath sind ganz regelmäfsige rhombische Säulen eingewachsen. Die Säulenflächen stark horizontal gestreift, und nicht meſsbar. Der Blätterbruch, senkrecht dagegen, liefert ganz regelmäfsige rhombische Tafeln von blonder Farbe. Begränzungsflächen p; Ebene der optischen Axe in der Makrodiagonale.

Risse und Spalten sehr fein und sparsam parallel *a*.

$\varphi = 71°$ (der von Cam in Böhmen nach Grailich $\varphi = 71° 40'$).

Kein Dichroïsmus bemerkbar, aber wohl blofs deshalb, weil bei der Untersuchung blofs ganz dünne Blättchen zur Verfügung standen.

8) *Glimmer von Kimito* (Finnland). Ebenfalls von Sénarmont untersucht. Er stellte ihn richtig in die erste Abtheilung. Farbe hellbraun oder dunkelblond. Kleine unregelmäfsig begränzte Lamellen, bieten gar keinen Anhaltspunkt zur krystallographischen Orientirung und zeigen deshalb recht deutlich den Nutzen der Körnerprobe, welche sie in die erste Abtheilung verweist.

$\varphi = 70°$ (bei Sénarmont $67° - 68°$).

Dove's Probe zeigt ein weifses Kreuz. In der Dichrolupe sind die beiden Bilder kaum verschieden.

9. *Glimmer von der Alpe Semenis im Banat*, aus einem grobkörnigen Granit. Blond. Wie bei No. 7 vortrefflich ausgebildet, theilweise ziemlich lange rhombische Säulen, doch ist der rhombische Querschnitt theilweise etwas weniger regelmäfsig, bei manchen Blättchen sieht man auch *b* als Krystallfläche auftreten, man hat dann eine fast reguläre sechsseitige aber meist sehr verzogene Tafel, wo wieder nur optische Untersuchung unter Zuhülfenahme der Körnerprobe die Orientirung ermöglicht. Die abgespaltenen Blätter ganz eben ohne alle Falten und Krümmungen. Die Säulenflächen sind *p*, die Ebene der optischen Axen fällt in die gröfste Diagonale. Schlaglinien den Rhombenflächen und der Brachydiagonale parallel. Sprünge parallel *p* und p_3, schwach und spärlich. Beim Darstellen der Schlagfigur fällt es auf, dafs bei schwächeren Schlägen nur die zwei Linien parallel den Rhombenseiten entstehen, erst bei stärkerem Schlag auch die parallel der Brachydiagonale.

Es scheint also, dafs der Blätterbruch parallel *p* leichter darstellbar sey, als der parallel *b*.

$\varphi = 69° 8'$.

Nur sehr dünne Blättchen, weshalb kein Dichroïsmus

nachgewiesen, der aber, wie bei den meisten blonden Glimmern, wohl auch hier nicht fehlen würde, wenn man dichtere Platten zur Untersuchung hätte.

10. *Glimmer von Schönmünznach* im Murgthal im Schwarzwald, badisch-württembergische Gränze.

Aus dem grobkörnigen Granit. Weifs ins Bräunliche.

Die Blätter sind nach allen Seiten unregelmäfsig gefaltet und gekrümmt und zeigen nur Spuren einer gradlinigen Begränzung p_3; die aber unsicher ist. Deutlich einige Risse und Spalten parallel p und p_3.

Die Stücke, so unscheinbar sie aussehen, haben doch ein grofses Interesse. Betrachtet man sie nämlich im parallelen polarisirten Licht, so sieht man, dafs dichte Blätter bei keiner Stellung gegen die Polarisationsebene ganz dunkel werden, was auf eine verschiedene Orientirung der aufeinander gethürmten Lamellen hinweist. Spaltet man nun ein solches dickes Stück in dünnere Lamellen, so sieht man bald im Polarisationsapparat, dafs diese einzelnen Lamellen verschiedener Natur sind. Einige sind ganz homogen, andere sind Zwillinge, und beim Drehen der Lamelle wird jede Hälfte abwechselnd hell und dunkel. Weichere sind Drillinge und beim Drehen wird allemal nur je der dritte Theil hell und dunkel und jedesmal das nächste Drittel, wenn man eine Drehung um 60° ausgeführt hat. Bezeichnet man die Ebenen der optischen Axen durch Linien, so bilden diese auf den Drillingsstücken ein gleichseitiges Dreieck. Legt man nun die einzelnen Lamellen wieder auf einander, wo sie ursprünglich lagen, was bei wohl conservirten Umrissen leicht möglich ist, so zeigt sich die auffallende Erscheinung, dafs die einfachen Lamellen und die Zwillingslamellen so liegen, dafs die Ebene ihrer optischen Axen jedesmal mit der Ebene der optischen Axen in irgend einem Individuum der Drillingslamellen zusammenfällt. Diefs zeigt sich auch, wenn man die sämmtlichen dünneren Spaltblätter mit genau parallelen Umrissen neben einander auf eine Glasplatte legt, und im parallelen polarisirten Licht betrachtet. Dann wird bei der Drehung der Glasplatte jedes-

mal mit einem Individuum der Drillingslamelle eines der Zwillingslamellen und endlich einige der einfachen Lamellen hell und dunkel.

$$\varphi = 68°.$$

Dove's Probe zeigt bei dickeren Stücken ein weifses Kreuz. Die Bilder der Dichrolupe sind wenig verschieden.

11. *Glimmer vom Oranje-River, Kap.* Hellbraun oder blond.

Hat sehr ausgeprägte Krystallflächen. a und b sehr ausgedehnt. Auch der faserige Bruch p_3 sehr entwickelt, nimmt ebenfalls am Umrifs der vorliegenden Platte theil. Faserig ist auch a und parallel p_3 sieht man prägnante Falten.

$$\varphi = 67° 48'.$$

Dove's Probe zeigt ein weifses Kreuz, nicht sehr deutlich. Die Verschiedenheit der Bilder der Dichrolupe ebenfalls nicht deutlich.

12. *Glimmer von Bruch bei Rosenbach* $\frac{3}{4}$ Meilen von Gnadenfrei in Schlesien.

Grofse Krystalle mit theilweise vollkommen grader Begränzung, die einen unvollständigen Rhombus bildet. a und p_3 sind ausgezeichnet faserig, p und b bilden die begränzenden Krystallflächen; Falten parallel p_3, Spalten parallel p und b. An den Stellen, wo der Faserbruch am deutlichsten entwickelt ist, wird die ziemlich dicke Platte keilförmig und ganz regelmäfsig allmählich dünner und es hat den Anschein, als habe man es hier mit einer durch grofsen Druck erzeugten Abschiebefläche oder Gleitfläche zu thun, wie überhaupt die faserigen Brüche p_3 und a häufig die Idee der Gleitflächen erwecken.

$$\varphi = 67° 12'.$$

Dove's Probe giebt ein weifses doch ziemlich undeutliches Kreuz.

13. *Glimmer von Freiberg.* Weifs, sehr schwach röthlich.

Begränzung unregelmäfsig, nur von einer Ecke gehen zwei eine Strecke weit gerade auf einander senkrecht stehende Begränzungen aus, p und p_3, ersteres faserig und

senkrecht, letzteres nicht faserig und parallel einer Schlaglinie. Starke Spalten parallel p, p_3, a und b. Dagegen nur parallel p_3 ein ausgeprägtes Faltensystem.

$$\varphi = 67^\circ\ 6'.$$

Dichroïsmus nicht nachweisbar.

14. *Glimmer von Münchberg, Fichtelgebirge.* Aus dem albithaltigen, grofskörnigen weifsen Granit.

Die Farbe des Glimmers ist grün.

Parallel a, ein Faserbruch und ein System von Rissen und Spalten; sonst ist die Begränzung im Ganzen unregelmäfsig. Dagegen sitzt auf der Platte eine dünne Lamelle auf, welche ganz geradlinig von p_3 und a begränzt ist.

Die Axenebene ist parallel der fasrigen Begränzung, welche auch aussieht als wäre hierdurch gewaltsames Abschieben oder Abscheeren entstanden.

$$\varphi = 66^\circ\ 36'.$$

Dichroïsmus sehr deutlich. Dove's Probe giebt ein weifses Kreuz; das aufserordentliche Bild der Dichrolupe ist viel mehr röthlich oder gelblich als das andere, die Hauptfarbe beider ist grün.

15. *Glimmer von Modum.* Silberweifs mit einem Stich in Grün. Parallel p_3 ein so deutlicher Faserbruch, dafs man die Platte an vielen Stellen nach diesem Faserbruch mit der gröfsten Leichtigkeit auseinandernehmen und dafs man die feinsten seidenartigen Fäden ablösen kann. Faserbrüche, aber nicht so ausgeprägt, auch parallel der zweiten Fläche p_3 und a, welch letzterer auch ein Faltensystem parallel geht.

$$\varphi = 65^\circ\ 57'.$$

Dichroïsmus nicht nachweisbar.

16. *Glimmer von Auras.* Aus einem nordischen Geschiebe mit fleischrothem Feldspath.

Weifs mit einem Stich ins Braune.

Begränzungen sind nicht grade sondern kreisförmig gebogen, weshalb nicht genau bestimmbar, welche Flächen es sind, die eine davon ist sicher a, hat aber keinen Faserbruch. Parallel a auch eine Menge nicht sehr regelmäfsiger

Falten; Spalten, theilweise sehr prägnant, parallel p. Zwischen den einzelnen Blättern liegen spärliche gelbe Dendriten, scheinbar von Eisenoxydhydrat.

$$\varphi = 65°.$$

Sehr dichroïtisch. Ein sehr deutliches weifses Kreuz mit der Dove'schen Probe. Der Dichroïsmus ist so stark, dafs man, wenn man statt des analysirenden Nikols im Nörremberg'schen Polarisationsinstrument eine dicke Platte dieses Glimmers anwendet, in einer andern Platte desselben die Hyperbeln bei gehöriger Stellung der analysirenden Platte (Ebene der optischen Axen parallel der untern Polarisationsebene) mit der gröfsten Deutlichkeit sieht.

In der Dichrolupe ist das aufserordentliche Bild röthlich braun, das ordentliche grünlich braun.

17. *Glimmer von Aschaffenburg.* Blond. Unregelmäfsige Begränzung. Blätterbruch parallel a und p_3, welch letzterem ein Faltensystem parallel geht, bilden die Begränzung. Auf eine kurze Strecke auch eine gerade Begränzung parallel p.

$$\varphi = 64° 48'.$$

Sehr deutlich diehroïtisch. Weifses Kreuz bei der Dove'schen Probe, besonders wenn die Platte etwas dicker ist. Die Dichrolupe giebt eine weniger deutliche Reaction.

18. *Glimmer von Auerbach.* Grofse blonde Tafeln. Begränzung sehr unregelmäfsig; theilweise parallel p_3 und a; welchen beiden Flächen auch ausgezeichnete Faltensysteme parallel gehen; desgleichen einige Risse parallel p_3, die theilweise sehr stark sind.

$$\varphi = 62° 56'.$$

Sehr bedeutender Dichroïsmus. Dove's Probe zeigt ein deutliches weifses Kreuz. Die zwei Bilder der Dichrolupe sind sehr verschieden gefärbt: das ordentliche hellgrünlich, das aufserordentliche bläulichroth oder violett.

19. *Glimmer von Alstead, New-York.* Dieſs ist der in allen Sammlungen neuerer Zeit wohl bekannte blonde Glimmer mit den schönen dendritischen Einschlüssen. Das vorliegende Stück hat keine natürliche Krystallfläche, ist aber

theilweise von ganz graden und regelmäfsigen Blätterbrüchen umgränzt, die sich als parallel p_2, a und b erweisen. Aufserdem parallel p viele theilweise prägnante Spalten.

Das merkwürdigste an diesem Glimmer sind die darin eingeschlossenen Dendriten. Sie sind von Farbe bald schwarz bald braun. Der Stoff, aus dem sie bestehen, ist nicht mit hinreichender Sicherheit bekannt, und wartet einer näheren Untersuchung. Die Aeste der Dendriten verlaufen nicht, wie bei anderen im Glimmer beobachteten Dendriten, in allen nur denkbaren Richtungen zwischen den zwei Lamellen, von welchen sie eingeschlossen werden, sondern es giebt keinen Ast, der nicht entweder der Richtung p oder b folgen würde, was man sofort sieht, wenn man mitten unter die Dendriten hinein eine Körnerprobe setzt; die Flüssigkeit, welche die Dendriten bildete, mufs also wohl durch die den Glimmer in unzähliger Menge durchziehenden Spalten p und b eingedrungen seyn, und sich dann von hier aus zwischen den Lamellen ausgebreitet haben. Betrachtet man solche dendritenhaltige Platte unter dem Mikroskop bei nicht zu starker Vergröfserung (etwa 80 Mal), so nimmt man bei manchen, nicht bei allen, inmitten der braunen und schwarzen Massen ganz gerade verlaufende, sehr schmale, aber lange Linien wahr, welche auf den ersten Anblick aussehen wie eingewachsene fremde Krystalle. Man bemerkt aber sogleich, dafs sie ebenfalls parallel p und b verlaufen, wie die Aeste der Dendriten selbst, und dafs sie genau die Farbe des umgebenden Glimmers haben. Untersucht man sie noch weiter unter dem Polarisationsmikroskop, so sieht man, dafs sie beim Drehen des einen Nikols immer zugleich mit dem Glimmer hell und dunkel werden, auch mit ihm stets einerlei Farbe im polarisirten Licht zeigen. Es ist soweit wohl kein Zweifel, dafs diese vermeintlichen Krystalle weiter nichts sind, als Zwischenräume in der nicht oder wenig durchsichtigen Masse der Dendriten, durch welche man den reinen Glimmer hindurch sieht. Das Nähere über diese Verhältnisse müssen weitere Untersuchungen ergeben, die ich mir vorbehalte;

$$\varphi = 62^0.$$

Die Dove'sche Probe zeigt ein bei dickeren Stücken sehr deutliches weifses Kreuz, das bei ganz dünnen gar nicht mehr, oder kaum mehr wahrzunehmen ist.

Die beiden Bilder der Dichrolupe sind wenig verschieden.

20. *Glimmer von Easton, Pens.* blond, wie No. 19. Bildet grofse rhombische Krystalle mit sehr unregelmäfsigen Säulenflächen; jede einzelne abgespaltene dünne Tafel ist dagegen ziemlich regelmäfsig rhombisch begränzt, und zwar sind diese natürlichen Begränzungsflächen die Flächen p, welchen die zwei Schlaglinien parallel gehen. Risse und Spalten hauptsächlich parallel p_3, welcher Fläche auch ein System weniger aber vortrefflich ausgebildeter, ganz grade verlaufender Falten parallel geht. Bei einem Stücke ganz am Rand eine sehr starke Falte scheinbar parallel p, doch ist diefs wohl Zufall, da sonst nie Falten parallel p beobachtet werden und diese vorliegende sehr unregelmäfsig aussieht, und ihre Entstehung wohl nur einem im Gebirge ausgeübten Druck verdankt.

$$\varphi = 61°.$$

Stark dichroïtisch. Dove's Probe zeigt ein deutliches, weifses Kreuz; die Bilder der Dichrolupe wenig verschieden.

Dieser Glimmer zeichnet sich, wie No. 19, durch die darin eingeschlossenen Dendriten aus. Es ist ganz dieselbe Erscheinung wie bei No. 19, weshalb auf die Beschreibung dort verwiesen wird.

21. *Glimmer von West-Point, New-York.* Dunkelbouteillengrün. Bildet ausgezeichnete, grofse rhombische Tafeln p mit der Abstumpfung b der scharfen Kante. Parallel a und p_3 starke Falten, deren eine sehr fein und schnurgerade verläuft; die andere dagegen weniger regelmäfsig. Erscheint im Polarisationsinstrument fast einaxig, da sich die Hyperbeln beim Drehen der Platte nur wenig entfernen. Die Dove'sche Probe zeigt aber durch das weifse Kreuz sofort, dafs dieser Glimmer entschieden zweiaxig ist.

Der Axenwinkel ist klein, aber doch viel gröfser, als er zu seyn scheint. Die Messung desselben, so wie sämmtlicher kleinerer Winkel ist mit dem gewöhnlich angewandten In-

strument zum Messen der Axenwinkel kaum ausführbar, und wurde daher im Nörremberg'schen Apparat mittelst eines Mikrometers ausgeführt, für dessen Intervalle man vorher durch directen Versuch den Werth gefunden hatte, und zwar hatte sich ergeben:

$$i = 2^0,$$

wo i das Intervall zwischen zwei Mikrometerstrichen bedeutet. Man fand den Winkel auf diese Weise:

$$\varphi = 12^0.$$

22. *Glimmer von Greenwood-Tournace bei Monroe Orange Cty, New-York.* Bouteillengrün. Grofse regelmäfsig begränzte sechsseitige Tafeln p und b. Spalten theilweise sehr stark, parallel a, b, p und p_3. Falten parallel a.

Dove's Probe giebt ein weifses Kreuz. Das ordentliche Bild ist viel mehr gelblich- oder röthlichgrün als das aufserordentliche.

$\varphi = 10^0$ mit dem Mikrometer gemessen.

Grailich (Wien. Akad. Bd. XI, Jahrg. 1853, S. 63) hat diesen Glimmer auch untersucht und giebt den Winkel der Axen $= 0^0$ bis 1^0 an. Da er über die Art der Messung dieses Winkels nichts angiebt, und da ein solcher Winkel mit dem gewöhnlichen Instrument, wie es z. B. Müller in seinem Lehrbuch der Physik beschreibt, nicht wohl gemessen werden kann, so ist wohl anzunehmen, Grailich habe diesen Winkel einfach geschätzt nach der linearen Entfernung der Hyperbeln im Polarisationsinstrument. Diese Schätzung ist zwar bei solchen kleinen Winkeln an sich wohl zulässig, da es auf einige Grade hierbei nicht ankommt, sondern es sich doch hauptsächlich darum handelt, zu entscheiden, ob überhaupt ein Axenwinkel vorhanden ist, d. h. ob der Glimmer zweiaxig oder einaxig ist; man mufs aber hierbei die gröfste Vorsicht anwenden, da man, wie schon erwähnt, die Winkel stets für viel kleiner hält, als sie in Wirklichkeit sind.

(Am angeführten Ort findet man auch eine Notiz Silliman's, die aus dessen »*American Journal etc.*« genommen ist, wo dieser Glimmer ebenfalls beschrieben wurde.)

23. *Glimmer vom rothen Kopf im Zillerthal.* Grünlich. Bilden sehr regelmäfsige Krystalle, scheinbar reguläre sechsseitige Säulen mit Gradendfläche. Auf dieser sitzen dann eine Anzahl dünnerer Lamellen rosenförmig aufgewachsen auf, und bilden Aggregate nach Art der Eisenrosen. Je mehr man sich dem freien Ende dieser Krystalle nähert, desto weniger leicht gelingt das Abspalten von Lamellen, da die einzelnen Blätter hier nicht mehr ganz parallel aufeinander liegen.

Die natürlichen Endflächen sind glatt, und die Lupe läfst keine Streifung darauf erkennen. Betrachtet man dagegen die Oberfläche einer sechsseitigen Spaltlamelle, so bemerkt man sehr ausgeprägte Faltensysteme, welche senkrecht zu den Sechseckseiten verlaufen. Da wo zwei Faltensysteme zusammenstofsen, entsteht eine deutlich vom Mittelpunkt nach einer Ecke des Sechsecks verlaufende Linie. Solcher Linien sind es im Ganzen sechs und diese sechs Linien zertheilen das Sechseck in sechs gleichseitige Dreiecke, deren jedes eine Spitze im Mittelpunkt des Sechsecks liegen hat, und deren gegenüberliegende Seiten die Sechseckseiten sind.

Die Schlaglinien sind alle parallel den Sechseckseiten.

Betrachtet man die Lamellen im parallelen polarisirten Licht, so sieht man alsbald, dafs man es hier mit Drillingen zu thun hat. Die Ebene der optischen Axen geht in jedem Individuum parallel der Streifung und senkrecht zur Sechseckseite, die Streifung ist also parallel a, die Sechseckseiten sind b und die Radiallinien p; der Zwilling ist also nach dem gewöhnlichen Gesetz gebildet.

Die Täfelchen sind sehr spröde und brechen leicht nach graden Linien, p und p_3, a und b.

Optisch ist wenig zu machen. Der Axenwinkel ist wegen der starken Streifung nicht bestimmbar, wenn auch die Richtung der Axenebene gut bestimmt werden kann.

Dichroïsmus kann auch nicht nachgewiesen werden.

24. *Glimmer von Eningen bei Reutlingen.* Braun, ganz dunkel, nur die dünnsten Blätter sind durchsichtig, aus dem Basalttuff. An der Oberfläche ganz matt und verwittert.

Rhombische Tafeln p mit abgestumpfter scharfer Kante b. Die Kanten sind nicht scharf, sondern abgerundet und wie geschlossen. Zwischen den einzelnen Blättern sind alle möglichen Verwitterungsproducte, wie Eisenoxydhydrat, Kalkspath, theilweise in ziemlich dicken Platten etc. abgelagert. Risse und Spalten wenig, entweder parallel den Seiten p und p_3 oder parallel a. Schlagfiguren den Sechseckseiten parallel. Zweiaxigkeit mit voller Entschiedenheit nur durch die Dove'sche Probe zu erweisen; weifs man einmal, dafs wirklich Zweiaxigkeit vorhanden ist, so sieht man auch bei der Drehung deutlich die Hyperbeln in zwei aufeinander senkrechten Ebenen, welche mit den Polarisationsebenen 45° machen, auseinander gehen. Bringt man die Platte dann in die oben angegebene Stellung, so zeigt die Dove'sche Probe ein weifses Kreuz.

Die Bilder der Dichrolupe sind wenig verschieden.

Axenwinkel sehr klein und nicht bestimmbar.

25. *Asterisirender Glimmer von Canada.* Hellbraun, sehr schöne ebene Platten. Die mir zugänglichen sind mit der Scheere viereckig geschnitten und zeigen nur eine starke Falte parallel p_3.

Die Zweiaxigkeit ist im Polarisationsapparat nicht mit vollkommener Sicherheit zu sehen, sondern wird erst vollständig bewiesen durch den starken Dichroïsmus, die Dove'sche Probe zeigt nämlich ein starkes weifses Kreuz.

Der Axenwinkel sehr klein. Nicht bestimmt.

26. *Brauner Glimmer unbekannten Fundorts.* Eine für einen Glimmer auffallende rothe braune Farbe. Nicht sehr stark elastisch. Nur in ziemlich dünnen Stücken durchsichtig. Sieht sehr unregelmäfsig zerklüftet und gefaltet aus und scheint, wenigstens an der Oberfläche, stark verwittert. Gleicht in dichten Stücken etwas dem Vermikulitähnlichen Pyroïdesit Shepard's von West-Chester, ist aber sicher zweiaxig, jener vielleicht einaxig. Zeigt in Dove's Probe ein starkes weifses Kreuz, dagegen sind die zwei Bilder in der Dichrolupe kaum verschieden.

Der sehr kleine Axenwinkel konnte nicht bestimmt werden.

27. *Grüner Glimmer vom Ural.* Grofse Tafeln ohne regelmäfsige Begränzung, eine starke Falte parallel p_3. Aufgelagert sind einige dünnere Blättchen mit ganz graden Begränzungen *p*.

Die Schlaglinien so deutlich, dafs sie nicht nur als feine Risse erscheinen, sondern dafs sich die Tafeln nach diesen Linien leicht zerlegen lassen.

Dove's Probe zeigt ein weifses Kreuz, Axenwinkel sehr klein und nicht gemessen.

28. *Glimmer vom Laacher See.* Aus einer Basaltlava. Rothbraun und halb verwittert; zwischen den einzelnen Blättern alle möglichen Unreinigkeiten abgesetzt, besonders gelbes Eisenoxydhydrat. Die Blätter sind grofs, theils regelmäfsig begränzt durch *p*, theils unregelmäfsig. Sehr spröde und zerbrechlich.

Dove's Probe giebt ein weifses Kreuz, aber nicht sehr deutlich. Das ordentliche Bild der Dichrolupe ist rothbraun, das aufserordentliche geht ins Grünliche.

B. Glimmer II. Art.

Die charakteristische Schlaglinie ist parallel der Ebene der optischen Axen. (Fig. 10 Taf. I.)

29. *Glimmer von Penig.* Aus dem Granit. Grofse rosarothe Blätter, lithionhaltig (Lepidolith oder Lithionit).

Sind unregelmäfsig begränzt, zeigen aber Spalten und Risse nach allen Säulenflächen. Falten parallel *a*. Die Tafeln sind häufig Zwillinge. Die Schlaglinien sind in beiden Individuen parallel und die Axenebenen schneiden sich unter 60°. Die Zwillinge haben also nach dem gewöhnlichen Gesetz *p* gemein und liegen umgekehrt.

Dove's Probe zeigt ein deutliches schwarzes Kreuz. Die Probe mit der Dichrolupe ist nicht deutlich, namentlich da die Platten nur sehr wenig reine, durchsichtige Stellen zeigen.

$$\varphi = 59^{\circ}\,24'.$$

Birgt rothe Einschlüsse, welche vereinzelt herumliegen.

30. *Glimmer von Zinnwalde.* Lithionhaltig (Zinnwaldit). Ist sehr deutlich und rein sechsseitig begränzt, die einzelnen Tafeln sind aber nicht parallel aneinander gewachsen, und sind nicht durchaus gleichmäfsig gefärbt, sondern parallel mit dem Sechseck des Umrisses in verschieden gefärbte concentrische Lagen getheilt, ähnlich wie es etwa ein Achatdurchschnitt zeigt. Der Kern ist grau, die nach Aufsen darauf folgenden Schichten sind theils ebenso gefärbt, theils braun, theils stahlblau etc. Die Blätter zeigen eine deutliche Streifung parallel *a* und senkrecht zu den Sechseckseiten *p* und *b*, ähnlich wie der Glimmer vom rothen Kopf No. 23. Hier entspricht aber nicht wie dort der Streifung eine Zwillingsbildung, sondern die meisten Tafeln sind einfach. Doch sind auch schon da und dort Zwillinge der gewöhnlichen Art beobachtet worden, deren Gränzen aber von der Streifung völlig unabhängig sind. Sogar Drillinge wie bei No. 23 sind vorgekommen (Quenstedt, Lehrb. d. Mineralogie II. Aufl., S. 239).

$\varphi = 49^0$ (nach Grailich l. c. S. 67 $\varphi = 51^0\,50'$).

Nur die braunen Stellen des Randes zeigen Andeutungen von Dichroïsmus.

31. *Glimmer von Penig.* Etwas stärker rosaroth gefärbt als der ebenfalls von Penig stammende Glimmer No. 29 und ebenfalls lithionhaltig.

Ebenfalls Zwillinge wie dort. Die Tafeln unregelmäfsig begränzt und sehr eben und spröde.

Der Axenwinkel wurde mit dem Mikrometer gemessen und ergab:

$$\varphi = 32 \text{ bis } 36^0.$$

Zwar ist die Messung so grofser Winkel mit dem Mikrometer kaum mehr zulässig, doch hat die zur Vergleichung angestellte Messung eines ungefähr ebenso grofsen Winkels an einem andern Glimmer ergeben, dafs die auf beiderlei Art erhaltenen Resultate ziemlich übereinstimmen.

Der kleinere Axenwinkel und der ganze Habitus zeigt, dafs die zwei Varietäten von Penig verschieden sind. Aufserdem scheint noch eine weitere mit viel gröfserem Axenwin-

kel dort vorzukommen, den Grailich erwähnt (l. c. S. 78). Er giebt an: $\varphi = 76^{\circ}\,30'$.

II. Einaxige Glimmer.

32. *Glimmer vom Vesuv.* Bouteillengrüne sechsseitige ziemlich hohe Säule. Natürliche Begränzung parallel den Schlaglinien, welche die Richtung der Flächen der ersten sechsseitigen Säule andeuten. Bei der Darstellung der Körnerprobe springen oft Stücke mit gradliniger Begränzung ab, welche aber der zweiten sechsseitigen Säule entspricht.

In dem Polarisationsinstrument ist keine Veränderung des Mittelpunkts des schwarzen Kreuzes zu bemerken, auch keine Spur von Dichroïsmus, weshalb dieser Glimmer wohl sicher einaxig ist.

33. *Glimmer vom Vesuv.* Braun und nur die dünnsten Blättchen durchsichtig. Regelmäfsige sechsseitige Säule, deren Flächen die Schlaglinien parallel sind.

Keine Spur von Dichroïsmus.

34. *Glimmer von Pospsham, Nordamerika.* In einem grobkörnigen Granit mit weifsem zweiaxigen Glimmer.

Sehr unregelmäfsig begränzt, stark und ebenfalls unregelmäfsig zerklüftet. Sehr spröde, so dafs sich nur mit der gröfsten Vorsicht dünne Blättchen von einiger Gröfse abspalten lassen. Nur die dünnsten Blättchen sind durchsichtig und sind dann dunkelbouteillengrün, dicke Stücke sind fast schwarz. Beim Spalten und bei Anstellung der Körnerprobe springen zuweilen Blättchen von regelmäfsiger Begränzung ab, welche sich als die erste sechsseitige Säule parallel den Schlaglinien erweist.

Das schwarze Kreuz geht beim Drehen nicht auseinander und Dove's Probe sowie die Dichrolupe zeigen keinen Dichroïsmus.

35. *Glimmer vom Fassathal in Tyrol.* Gelblichgrüne, regelmäfsige sechsseitige Säulen sitzen auf Kalkspath. Die Flächen sind zwar ziemlich glatt, aber nicht mefsbar. Die einzelnen Tafeln nicht parallel, sondern rosenförmig übereinander gelagert. Die abgespaltenen sechsseitigen Tafeln

zerbrechen leicht am Rand und zeigen dann neben der als natürliche Krystallfläche auftretenden ersten sechsseitigen Säule noch Bruchflächen parallel dieser und der zweiten, welchen beiden auch Spalten parallel gehen. Die Schlaglinien wegen der grofsen Weichheit der Substanz schwierig herzustellen.

Ist sicher einaxig.

36. *Glimmer vom Aostathal.* Blutroth, ganz unregelmäfsig begränzt. Wird blofs angeführt, weil er auch sicher einaxig ist.

III. Einige andere glimmerähnliche Mineralien.

37. *Klinochlor von West-Chester.* Zeigt den bekannten Dichroïsmus. Grofser unregelmäfsig rhombisch begränzter Krystall. Das Abspalten dünnerer Blätter geht viel schwerer als beim Glimmer, und es zeigen sich viele Falten und Spalten. Die Schlaglinien sind den natürlichen Begränzungsflächen und der Abstumpfung der scharfen Kante der Säule parallel. Die Axenebene in der Makrodiagonale, also erster Ordnung. Der Axenwinkel ist ziemlich grofs, aber nicht bestimmbar.

38. *Pennin vom Monte Rosa.* In Rhomboëdern krystallisirt. In den abgespaltenen Blättchen gehen die Schlaglinien den Seiten des Sechsecks parallel.

Zeigt sich sowohl im Polarisationsinstrument als bei der Untersuchung auf Dichroïsmus vollständig einaxig. Diefs Verhalten zeigt auf das Deutlichste, dafs der Pennin einaxig und rhomboëdrisch ist, denn wäre er zweiaxig, so müfste er auch senkrecht zur Gradendfläche sicher Dichroïsmus zeigen, wie er es senkrecht zur Säule auf so ausgezeichnete Weise thut. (Siehe dagegen: »Naumann, Elemente der Mineralogie, welcher die rhombische Krystallform des Pennins bezweifelt, und meint, sie werde sich als 2 + 1 gliedrig erweisen und dann sey der Pennin als selbstständige Species aufzugeben und mit dem Klinochlor zu vereinigen, für welche bei den Mineralien allerdings Kenngott, Uebers. mineral. Forschungen 1862 bis 1865 dieselbe Form annimmt. Die

optische Untersuchung beweist stets den verschiedenen Charakter des Pennin und Klinochlor.)

39. *Vermikulit von West Chester, Pensylvanien.* Das vorliegende Exemplar ist wohl Pyroïdesit Shepard's (Jefferisit Brush) (*Americ. Journal of sciences t.* 41, März 1866. Der eigentliche Vermikulit findet sich darnach nur zu Milbury). Gelbbraun mit dunkleren Flecken, in dünnen Lamellen hellgelb braun und sehr weich, man kann ihn fast wie Seife mit dem Messer schneiden. Sehr deutlich blättrig, aber weniger deutlich als die Glimmer. Die abgespaltenen Blätter reifsen sehr leicht entzwei.

Die Begränzung ist theilweise gradlinig, theils sieht man starke Risse und Spalten, parallel welchen die Schlaglinien, deren Herstellung aber wegen der Weichheit der Substanz sehr schwierig ist.

Optisch kann nichts Sicheres gesagt werden. Das schwarze Kreuz scheint bei der Drehung etwas auseinander zu gehen, was auf Zweiaxigkeit mit kleinem Axenwinkel hinweist. Die zur Untersuchung vorliegenden Stücke waren aber sehr schlecht und von Dichroïsmus keine Spur zu sehen, weshalb hier in dieser Sache nicht entschieden werden kann. In den Beschreibungen des Jefferisit ist er stets als zweiaxig mit kleinem Winkel von 1° bis 15° oder 16° angegeben, zum Unterschied von dem einaxigen Vermikulit.

40. *Blättriger Talk vom Greiner im Zillerthal.* Grün. Einige Blätter ganz regelmäfsig rhombisch begränzt, die schwierig darstellbaren Schlaglinien den Rhombenseiten parallel und die Ebene der optischen Axen in der grofsen Diagonale. Eine Unmasse von Falten und Spalten, welche ein mit dem Messer abgespaltenes Stück fast undurchsichtig machen.

$\varphi = 13°$ für weifses Licht Descloizeaux, (*Manuel de Minéralogie*), giebt $\varphi = 17°$ für rothes, 16° für blaues Licht, und in den: »*Nouvelles recherches*, für eine Platte von Rhode Island(?), für rothes Licht $\varphi = 19° 1'$, für blaues $\varphi = 17° 56'$.

Diefs war bei 21°,5 C. Bei Erhitzen auf 170°,8 war keine Aenderung des Axenwinkels zu bemerken.

Fassen wir die Resultate vorliegender Untersuchung zum Schlufs zusammen, so ergiebt sich in Kürze Folgendes:

1) Der Glimmer krystallisirt theils zweigliedrig, theils rhomboëdrisch.
2) Die natürlichen Begränzungsflächen sind bei zweiaxigen p und b, bei den einaxigen die erste sechsseitige Säule.
3) Sind auch die Blätterbrüche p_3 und a zuweilen an den Falten und der Fasrigkeit von p und b zu unterscheiden, so ist doch bis jetzt die Körnerprobe das einzige Mittel, um in jedem Fall sicher beide Systeme von Blätterbrüchen unterscheiden zu können. Die Schlaglinien gehen stets parallel p und b oder parallel der ersten sechsseitigen Säule.
4) Bei den meisten Glimmern ist die Ebene der optischen Axen parallel der grofsen Diagonale. Bei einigen wenigen parallel der kleinen. Diese letzteren sind Lithionglimmer, so dafs es scheint, als ob blofs alle Lithionglimmer II. Art wären. (Auch in dem Aufsatz von Reusch: 9. Juli 1868 ist der einzige Glimmer II. Art ein Lithionglimmer.)
5) Wird bei Anstellung der Dove'schen Probe die Glimmerplatte in der angedeuteten Stellung angebracht also so, dafs die grofse Diagonale senkrecht zur untern Polarisationsebene ist, so sieht man bei allen von mir untersuchten Glimmern I. Art ein weifses Kreuz, der einzige II. Art von Penig zeigt ein schwarzes. Es wäre nun noch zu untersuchen, ob das bei allen Glimmern II. Art der Fall ist, dann hätte man das interessante Gesetz: Bei allen Glimmern I. Art werden die in der kleinen Diagonale schwingenden Strahlen stärker absorbirt, bei allen Glimmern II. Art (Lithionglimmern) aber die in der grofsen Diagonale schwingenden Strahlen. Um diefs als Gesetz aufstellen zu können, wäre es allerdings nöthig, eine gröfsere Anzahl Glim-

mer II. Art in dieser Richtung zu untersuchen. Es wäre diese Untersuchung um so interessanter, da schon Dove (Farbenlehre S. 268) eine Beziehung zwischen der Orientirung der optischen Axen gegen die Krystallform und der Absorption des polarisirten Lichtes vermuthet.

6) Die Dichrolupe giebt nur in seltenen Fällen ein sicheres Resultat.

Tübingen, April 1869.

II. *Ueber die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte und eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternirende Ströme;*

von F. Kohlrausch und W. A. Nippoldt.

(Schlufs von S. 298.)

6. Experimentelle Prüfung der Ohm'schen Gesetze für Elektrolyte.

a) Mit alternirenden Strömen.

Die Gültigkeit der Ohm'schen Gesetze für zersetzbare Leiter kann nicht *a priori* erwartet werden; sie steht im Gegentheil, wie Clausius ausführlich nachgewiesen hat [1]), im Widerspruch mit der gewöhnlichen Ansicht über die Stabilität chemischer Verbindungen. Dafs man von einem Widerstande der Flüssigkeiten im Ohm'schen Sinne redet, kann also nur durch besondere Versuche gerechtfertigt werden. Man hat bekanntlich die Resultate mancher Erfahrungen auf ein abweichendes Verhalten der Elektrolyte in dieser oder jener Richtung zurückzuführen gesucht. Meistens sind diese Schlüsse vor einer späteren Kritik gefallen [2]),

1) Diese Ann. Bd. 101, S. 347.

2) Vgl. Beetz, über Polarisation, Zersetzungskraft und Uebergangswiderstand. Ebd. Bd. 94, S. 194. — Ders. über Elektricitätsleitung in Elektrolyten, welche in Capillarröhren eingeschlossen sind. Ebd. Bd. 125, S. 126.

indessen darf die Frage keineswegs als erledigt betrachtet werden. Denn erstens wurden bei den früheren Versuchen Hydroketten, gewöhnlich von mehreren Elementen, also sehr grofse elektromotorische Kräfte angewandt. Es steht aber zu erwarten, dafs Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze, wenn sie überhaupt vorhanden sind, vorzugsweise bei schwachen elektromotorischen Kräften merklich werden; es wäre also möglich, dafs sie wegen ihrer Geringfügigkeit bei den früheren Versuchen unmerklich gewesen sind.

Zweitens ist selbst dieser Nachweis mit constanten Strömen nur bei solchen Flüssigkeiten mit aller Genauigkeit zu führen, welche keine Polarisation geben, und es ist wohl auch behauptet worden, dafs in den Flüssigkeiten, in welchen der Strom durch Zersetzung eine Arbeit thut, das Ohm'sche Gesetz ungültig seyn müsse [1]).

Durch die im vorigen Abschnitt mitgetheilte Versuchsreihe ist nachgewiesen, dafs in der Säule von Schwefelsäure (deren Gesammtlänge 1011^{mm} betrug) bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit unseres Inductors von 4,8 Umdrehungen in einer Secunde noch kein Unterschied in dem Verhalten der Flüssigkeit von dem eines metallischen Leiters stattfindet. Hierdurch ist also nicht nur der Ausschlufs der Polarisationswirkung, sondern zugleich die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes bis zu der elektromotorischen Kraft gezeigt worden, welche dieser Umdrehungszahl des Inductors entspricht, und welche nach Abschnitt 4 im Mittel $= \frac{4,8}{171}$ oder $\frac{1}{36}$ Grove ist.

Es wurde der Versuch gemacht, durch weitere Verminderung der Geschwindigkeit zu noch kleineren elektromotorischen Kräften abzusteigen. Freilich leidet die Genauigkeit der Beobachtung alsdann durch die Schwierigkeit, die Sirene auf dem tiefen, kaum hörbaren Tone constant zu erhalten, sowie durch die Kleinheit der Dynamometerausschläge. So viel aber ist doch aus den Versuchen zu constatiren, dafs auch hier eine erhebliche Abweichung von

1) Holtzmann, diese Ann. Bd, 92, S. 577.

den Ohm'schen Gesetzen nicht stattfindet. Es ergab sich nämlich:

Drehungszahl		2,3	3,2	4,5	6,4	9,1	12,8	18,1	25,7
Ausschl.	Schwefels.	0,38	0,60	1,16	3,19	6,01	12,39	26,38	50,25
	Metall	0,50	0,85	1,52	3,52	6,07	12,73	26,16	49,02
Unterschied		−0,12	−0,25	−0,36	−0,33	−0,06	−0,34	+0,22	+1,22

Auch hier bleiben die Abweichungen innerhalb der Beobachtungsfehler. Auffallend ist immerhin die Regelmäfsigkeit des Vorzeichens; der Grund davon aber dürfte darin zu suchen seyn, dafs hier, bei der sehr langsamen Drehung, ein Einfluſs der Polarisation hervortritt, welcher die Ausschläge mit eingeschalteter Schwefelsäure geringer werden läfst. Auf einem Wege, dessen Ausführung einer späteren Mittheilung vorbehalten, dessen Resultat aber um des Zusammenhanges willen hier mitgetheilt werden mag, läfst sich aus den früheren Versuchen mit den kleineren Elektroden unter gewissen Voraussetzungen über die Natur der Polarisation eine Correction berechnen, wonach die obigen Unterschiede, in derselben Reihenfolge wie oben, werden:

+0,17 −0,05 −0,17 −0,13 +0,07 −0,41 −0,05 +0,54,

wodurch also sowohl die Summe der Fehlerquadrate auf etwa den vierten Theil reducirt wird, als auch die Regelmäfsigkeit des Vorzeichens verschwindet.

Man mufs hiernach sagen, dafs die Elektricitätsleitung in der etwa 1 Meter langen Säule von Schwefelsäure mit einem Querschnitt von $108^{\square mm}$ bei einer elektromotorischen Kraft von $\frac{2,3}{171}$ oder $\frac{1}{74}$ Grove merklich noch die Ohm'schen Gesetze befolgt.

Um die Versuche auch mit einer Flüssigkeit anzustellen, bei welcher alle Polarisation von vorn herein ausgeschlossen ist, wurden sie in ähnlicher Weise mit Zinkvitriol-Lösung wiederholt. Als Elektroden dienten zwei gut amalgamirten Zinkcylinder von 58^{mm} Durchmesser und 80^{mm} Höhe. Dieselben standen in zwei mit Zinklösung ge-

füllten Gläsern, die durch eine ebenfalls gefüllte ∩förmige Glasröhre von 154^{mm} Länge und 166,2$^{\square mm}$ innerem Querschnitt überbrückt waren. Als Mittel aus zwei Beobachtungssätzen wurde gefunden

Drehungszahl		4,5	6,4	9,1	12,8	18,1	25,7	36,3	51,3	72,6
Ausschl.	Flüss.	0,70	1,55	3,14	6,36	12,68	24,67	46,74	86,24	152,51
	Metall	0,68	1,52	3,03	6,38	12,65	24,42	47,31	86,23	152,38
Unterschied		+0,02	+0,03	+0,11	−0,02	+0,03	+0,25	−0,57	+0,01	+0,13

Auch hier herrscht eine Uebereinstimmung, welche nicht besser erwartet werden kann.

Aufser der Bestätigung des Ohm'schen Gesetzes liefern die letzteren Beobachtungen ein Mittel, die mit alternirenden Strömen bestimmten Widerstände durch eine Vergleichung mit den von Beetz erhaltenen Zahlen zu prüfen. Die Zinkvitriollösung enthielt 16,6 Gewichtstheile wasserfreies Salz auf 100 Gewichtstheile Lösung und hatte die Temperatur + 16,2. Aus den Versuchen von Beetz[1]) findet sich das specifische Leitungsvermögen dieser Flüssigkeit = 0,000003834: Quecksilber = 1 gesetzt. Die Flüssigkeit in unserer Glasröhre mufste hiernach den Widerstand $\frac{154}{166,2} \cdot \frac{1}{0,003834}$ oder 242 Q. E. darbieten. Der metallische Widerstand, welchem die obigen Ausschläge entsprechen, ist aber = 271 Q. E., wonach also der Widerstand in jedem Gefäfse = 14,5 Q. E. gewesen wäre, das heifst einer Verlängerung der Flüssigkeitssäule in der Röhre um 9^{mm} entsprochen hätte, was der Wahrheit sehr nahe kommen wird.

Nach diesen Versuchen mit dem Inductor darf wohl als bewiesen angenommen werden, dafs die Elektricitätsleitung in Elektrolyten bei den geringsten elektromotorischen Kräften, welche praktisch von Bedeutung sind, noch die Ohm'schen Gesetze befolgt, oder mit anderen Worten, es war weder eine besondere Zersetzungskraft noch ein von der Stromstärke abhängiger Uebergangswiderstand in merklicher Gröfse vorhanden.

1) Diese Ann. Bd. 117, S. 10.

b) Prüfung mit Thermoströmen.

Bei dem grofsen theoretischen Interesse der Elektricitätsleitung in zersetzbaren Flüssigkeiten schien es wünschenswerth, die Versuche auf noch kleinere elektromotorische Kräfte auszudehnen. Obwohl nun die Magneto-Induction das einfachste Mittel zur Herstellung solcher geringer Kräfte bietet, und auch unser Inductor leicht in diesem Sinne hätte abgeändert werden können, so ist doch das Dynamometer wegen der Eigenthümlichkeit, dafs die Ausschläge dem *Quadrate* der Stromstärke proportional sind, zu der Messung sehr schwacher Ströme ungeeignet. Daher mufs man zu dem gewöhnlichen Galvanometer, also zu constanten Strömen greifen, wodurch leider die Wahl der zu untersuchenden Flüssigkeiten beschränkt wird.

Es wurde die obige Zinkvitriollösung genommen, und zwar in einem parallelepipedischen Gefäfs mit rechteckigem Querschnitt. Der Querschnitt der Flüssigkeit betrug 2401$^{\square mm}$, ihre Länge zwischen den amalgamirten Zinkelektroden, welche den Querschnitt des Gefäfses ausfüllten, 83^{mm}. Als Stromerreger diente ein Thermoelement aus (käuflichem, ausgeglühtem) Kupfer- und Eisendraht. Die beiden Verbindungsstellen tauchten in mit verdünntem Alkohol gefüllte Gefäfse, in denen Thermometer angebracht waren. Die Ströme wurden an einem Nobili'schen Multiplicator mit astatischer Nadel gemessen.

Zuvörderst sollte die elektromotorische Kraft des Thermoelementes bestimmt werden, was durch Vergleichung mit einem Grove'schen Element mittels eines ähnlichen Verfahrens wie bei dem Inductor geschah. Das Galvanometer war zuerst durch mehrere Ströme von bekannter Intensität graduirt, das heifst es war die Correction bestimmt worden, welche einem beobachteten Ausschlage der Nadel hinzugefügt werden mufste, um die Tangente des so corrigirten Winkels der Stromstärke proportional zu setzen. Die corrigirten Ausschläge sollen mit q bezeichnet werden.

Nun wurde ein Grove'sches Element unter Einschaltung von 10000 Q. E. durch das Galvanometer geschlossen.

Der Ausschlag betrug 63°,2; die Correction für diesen Winkel ist $-2°,55$, also $\varphi = 60° 39'$. Daraus ergiebt sich, die elektromotorische Kraft Grove durch G bezeichnet, wenn Const. eine von dem Galvanometer abhängige Zahl bezeichnet,

$$\text{Const. } G = 10000 \,.\, \text{tang } 60° 39'.$$

Darauf wurde der Widerstand Galvanometer + Thermoelement zu 1,24 Q. E. bestimmt. Endlich wurde das Thermoelement bei einer Temperaturdifferenz θ der Löthstellen unter Einschaltung von 9,20 Q. E. durch das Galvanometer geschlossen und dabei der corrigirte Ausschlag φ beobachtet. Setzt man Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit der Temperaturdifferenz θ voraus, und nennt, wenn diese 1° beträgt, erstere e, so ist

$$\text{Const. } e = \frac{10,44}{\theta} \text{ tang } \varphi$$

wonach

$$\frac{e}{G} = \frac{1}{\theta} \frac{10,44}{10000} \frac{\text{tang } \varphi}{\text{tang } 60° 39'} = \frac{0,000587}{\theta} \text{ tang } \varphi.$$

Folgendes sind die Resultate:

θ	φ	$\frac{e}{G}$
7°,88	5° 53′	0,00000768
11 ,28	8 37	0,00000789
16 ,36	13 14	0,00000844
29 ,38	22 7	0,00000812.

Im Mittel also ist die elektromotorische Kraft des Kupfer-Eisen-Elementes bei 1° C. Temperaturdifferenz gleich

$$0,00000803 = \frac{1}{125000}$$

der elektromotorischen Kraft Grove [1]).

1) Wild findet für 1° C. Temperaturdifferenz die thermo-elektromotorische Kraft Neusilber, Kupfer = 0,00001108 Daniell. Nach Wiedemann ist Kupfer, Eisen $= \frac{3,81}{3,86}$ Neusilber, Kupfer, also, wenn man Grove = 1½ Daniell setzt, Kupfer, Eisen = 0,00001096 Daniell = 0,00000626 Grove. — R. Kohlrausch hat nach elektroskopischen

Die Frage nach der Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes läfst sich wiederum so formuliren: ist der metallische Widerstand, durch welchen ein Elektrolyt in einer Stromschliefsung ersetzt werden mufs, damit der Strom unverändert bleibt, unabhängig von der elektromotorischen Kraft, welche letzteren hervorbringt?

Mit einem Grove'schen Element bestimmt, fand sich der Widerstand der oben beschriebenen Zinklösung bei $16^{0},0 = 8,89$ Q. E. [1]) Dieselben Bestimmungen mit der Thermosäule, bei welchen eine kleine Polarisation durch passendes Commutiren eliminirt wurde, ergaben die scheinbaren Widerstände w, wenn die elektromotorische Kraft, Grove $= 1$ gesetzt, $= E$ war,

$E =$	0,000236	0,000131	0,000091	0,000063
$w =$	9,24	9,29	9,34	9,87.

Die Unterschiede sind in Anbetracht der gröfseren Unsicherheit der Messungen mit dem Thermoelement klein zu nennen. Sie zeigen allerdings eine regelmäfsige Zunahme mit abnehmender elektromotorischer Kraft, so wie sie einer Ungültigkeit des Ohm'schen Gesetzes entsprechen würde. Und zwar würden sie, hierauf zurückgeführt, verlangen, dafs das Gesetz der Elektricitätsleitung in der Zinklösung dargestellt wird durch $i = \frac{E - 0,0000056}{w}$. Die Gröfse 0,0000056 entspricht der thermoelektrischen Kraft des Kupfer-Eisen-Elementes bei der Temperaturdifferenz $0^{0},7$. Hierbei ist aber noch zu erwägen, dafs in dem Rheostaten, welcher mit der Zinklösung vertauscht ward, mehrere Verbindungsstellen Messing-Neusilber und Messing Platin vorhanden waren, so dafs kleine, durch äufsere Umstände bewirkte Temperaturdifferenzen an diesen, wenn sie während der Versuche sich ziemlich constant erhielten, den Betrag und die Regelmäfsig-

Messungen Neusilber, Eisen $= 0,000012$ Daniell, folglich, ebenso reducirt, wie oben, Kupfer, Eisen $= 0.0000034$ Grove geschätzt. Vgl. Wiedemann, Galvanismus I, S. 564. 565.

1) Daraus ergiebt sich das auf Quecksilber reducirte Leitungsvermögen $= 0,00000389$. Beetz findet 0,00000382.

keit der Abweichungen erklären würden. Es läfst sich also nur schliefsen, dafs die etwaigen Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze innerhalb der Unsicherheit der Beobachtungen lagen.

Zweitens kann man zur Prüfung des Ohm'schen Gesetzes auch in directer Weise die Frage stellen: ist die Stromstärke proportional der elektromotorischen Kraft? Oder, wenn man sich auf so kleine Temperaturdifferenzen des Thermoelementes beschränkt, dafs die elektromotorischen Kräfte diesen genau proportional zu nehmen sind, und auf so kleine Galvanometerausschläge, dafs zwischen ihnen und der Stromstärke Proportionalität stattfindet: ist der Ausschlag der Temperaturdifferenz proportional?

Versuche hierüber lassen sich einfacher anstellen, als die vorigen, insbesondere so, dafs zufällige nicht übersehbare thermoelektrische Kräfte in der Leitung ausgeschlossen sind. Das ist bei den folgenden Versuchen der Fall, und aus ihren Resultaten scheint sich in der That zu ergeben, dafs diese Proportionalität auch im Elektrolyten bei den kleinsten Kräften noch stattfindet, welche ohne sehr verwickelte Einrichtungen überhaupt mefsbar sind.

Der Alkohol an der einen Verbindungsstelle war um wenige Grade erwärmt. In der Zeit, während welcher die Temperatur sich langsam ausglich, wurde der Ausschlag der Nadel beobachtet, wenn der Strom in der einen oder in der entgegengesetzten Richtung durch den Multiplicator ging. Da die Zinklösung eine mit der Zeit veränderliche Polarisation zeigte (deren elektromotorische Kraft allerdings kleiner blieb, als $\frac{1}{10000}$ Grove, aber doch die der Thermosäule erheblich überwog), so wurde der Strom jedesmal in dem Multiplicator *und* in der Zinklösung commutirt. Um nicht Zeit mit dem Beruhigen der Nadel zu verlieren, war ihr logarithmisches Decrement bestimmt worden, so dafs man aus je zwei aufeinander folgenden Umkehrpunkten die Einstellung berechnen konnte. Jedesmal wurden fünf Elongationen beobachtet. — Nach jedem Commutiren des Stromes wurden die in $\frac{1}{5}$ Grade getheilten Thermometer abgelesen,

zwei an der erwärmten, eins an der kalten Berührungsstelle des Thermoelementes. Die Thermometer waren genau mit einander verglichen. Die Reduction der Ablesungen auf gleiche Zeiten geschah durch Mittelnehmen aus den vorausgehenden und folgenden Beobachtungen, wie das Beispiel zeigt.

	I.	II.	I.	II.	II.
Temperaturdifferenz		2°,40	2,30	2,14	2°,04 C.
Einstellung der Nadel	7,21	8,76	6,99	8,46	6,96
Mittel		7,10	8,61	6,97	usw.
Ausschlag der Nadel		1,66	1,62	1,49	
Zugehörige Temp.-Diff.		2°,35	2,22	2°,09 C.	

So wurden zu den Temperaturdifferenzen θ folgende Ausschläge φ der Nadel erhalten:

θ	φ	θ	φ	θ	φ	θ	φ	θ	φ	θ	φ
3,54	2,43	2,62	1,74	1,74	1,29	1,13	0,64	0,75	0,48	0,39	0,20
3,36	2,25	2,45	1,68	1,66	1,10	1,07	0,77	0,71	0,49	0,35	0,14
3,17	2,10	2,35	1,70	1,58	1,09	0,99	0,75	0,66	0,47	0,30	0,10
3,04	2,03	2,22	1,66	1,43	1,06	0,94	0,71	0,61	0,26	0,26	0,12
2,88	2,01	2,09	1,53	1,28	1,01	0,86	0,60	0,56	0,38	0,24	0,22
2,77	1,97	1,96	1,38	1,17	0,90	0,80	0,59	0,48	0,47	0,21	0,20
		1,84	1,32					0,43	0,38		

Um die Resultate von den Beobachtungsfehlern zu befreien, mögen aus jeder der sechs Gruppen θ und φ die Mittel genommen werden. Zugleich sollen neben ersteren die ihnen entsprechenden elektromotorischen Kräfte E Platz finden, bezogen auf Grove = 1. Endlich werden in der letzten Reihe die beobachteten Werthe von φ angegeben, welche sich unter Voraussetzung der Proportionalität der Stromstärke mit der elektromotorischen Kraft ergeben.

θ	E	φ beob.	φ ber.
3°,13	0,00002514	2°,13	2°,18
2 ,22	0,00001783	1 ,57	1 ,54
1 ,48	0,00001188	1 ,07	1 ,03
0 ,96	0,00000779	0 ,68	0 ,67
0 ,60	0,00000482	0 ,42	0 ,42
0 ,29	0,00000233	0 ,16	0 ,20.

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist so grofs, dafs man die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für die Zinkvitriollösung von 83^{mm} Länge und 2400$^{\square mm}$ Querschnitt bis zu einer elektromotorischen Kraft von 0,00000233 oder $\frac{1}{429000}$ Grove hierdurch als bewiesen ansehen kann.

Aus der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes läfst sich leicht überschlagen, dafs der schwächste der obigen Ströme, das elektrolytische Gesetz von Faraday als allgemein gültig vorausgesetzt, in 1 Secunde $\frac{4}{10^5}$ Milligramm Wasser zersetzt haben würde. Buff hat nachgewiesen, dafs für einen etwa doppelt so starken Strom in angesäuertem Wasser (allerdings zwischen Platinspitzen) das Faraday'sche Gesetz noch gültig ist [1]). Erlauben wir uns daher, auch für unseren Fall anzunehmen, dafs eine Zersetzung stattfand, so folgt, dafs die geringe elektrische Scheidungskraft, welche oben auf die Theile des Elektrolyten gewirkt hat, gröfser ist, als die chemischen Affinitätskräfte derselben. Man wird also in der That der Annahme von Clausius, dafs eine Stabilität chemischer Verbindungen im gewöhnlichen Sinne gar nicht vorhanden sey, nahe geführt.

Die Prüfung des Ohm'schen Gesetzes für Elektrolyte auf noch kleinere elektromotorische Kräfte als die obigen auszudehnen, darf weder als überflüssig noch als unmöglich bezeichnet werden. Indessen sieht man leicht, dafs die Untersuchung mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft seyn würde und ganz besondere Hülfsmittel zur Verhütung secundärer Einflüsse in Anspruch nehmen wird.

7. Ueber den Widerstand der verdünnten Schwefelsäure.

Als erste Anwendung der in Abschnitt 1 bis 5 beschriebenen und geprüften Methode, den Widerstand zersetzbarer Leiter mit alternirenden Strömen zu bestimmen, ist die Untersuchung der für den Galvanismus wichtigsten Flüssigkeit, der verdünnten Schwefelsäure, gewählt worden.

1) Buff, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 96, S. 269.

Die Schwefelsäure war freilich schon häufig der Gegenstand von Widerstandsbestimmungen, allein die bisherigen Resultate gehen erstens, soweit man sie vergleichen kann, ungeheuer weit auseinander, und zweitens liegt den Zahlen, mit Ausnahme der wenigen von Paalzow gegebenen Werthe, nirgends eine genau definirte Einheit zu Grunde. Wir werden auf die früheren Bestimmungen am Schlufs des Aufsatzes zurückkommen.

Die erschöpfende Untersuchung des Widerstandes einer zersetzbaren Flüssigkeit hat seine Abhängigkeit von der Concentration und von der Temperatur zu behandeln. In der vorliegenden wird der Widerstand der Schwefelsäure in 10 Concentrationsgraden bis zum spec. Gewicht 1,5, für die Temperatur $+22^{0}$ C. bestimmt. Daraus läfst sich die vollständige Tabelle bis zu dieser Gränze mit einer Genauigkeit berechnen, welche für alle praktischen Zwecke ausreichend seyn wird. Die Untersuchung auf weite Temperaturgränzen auszudehnen, war beabsichtigt, wurde aber beschränkt durch die während der Versuche sich herausstellende Nothwendigkeit, die Flüssigkeit in einer Röhre anzuwenden, welche zwei Gefäfse überbrückte (vgl. Abschn. 5). Indessen schwankte die Zimmertemperatur während der Bestimmungen so erheblich, (nämlich von 19^{0} bis 28^{0}), dafs aus den verschiedenen Beobachtungen die Abhängigkeit des Leitungsvermögens für mittlere Temperaturen abgeleitet werden kann und somit auch von dieser Seite der praktischen Verwerthung der Zahlen Genüge geleistet wird.

Die verdünnten Säuren wurden aus chemisch reiner englischer Schwefelsäure und destillirtem Wasser in einem solchen Verhältnifs gebildet, dafs die Dichtigkeiten der einzelnen Lösungen den Zahlen 1,05, 1,10, usw. bis 1,50 nahe kommen. Die genaue Bestimmung der specifischen Gewichte geschah auf gewöhnliche Weise durch den Gewichtsverlust eines eingetauchten Glaskörpers. Die Wägungen sind auf den leeren Raum reducirt, und die Zahlen dürfen bis auf höchstens fünf Einheiten der vierten Decimale als richtig

angenommen werden. Sie gelten durchweg für die Temperatur + 18°,5 C. der Schwefelsäure, und als Einheit der Dichtigkeit gilt die des Wassers von + 4° C. Zwischen den Beobachtungen wurden die Flüssigkeiten in mit Glasstöpsel verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Wiederholte Aräometerbeobachtungen garantirten die Unveränderlichkeit der Concentration. Wo Procentgehalte angegeben sind, bezeichnen sie den Gehalt der Lösung an Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat. Sie sind den Beobachtungen von Bineau [1]) entnommen.

Bei den Widerstandsbestimmungen befanden sich die Flüssigkeiten in der gebogenen Glasröhre, welche die beiden Gefäfse überbrückte. Auf dem Boden der letzteren waren die 2900$^{\square mm}$ grofsen Platinelektroden in einer Entfernung von je 43^{mm} unter der Oeffnung der Röhre angebracht.

Die Temperaturen sind auf ein Fastré'sches Normalthermometer bezogen, dessen feste Punkte genau bestimmt wurden. Das Thermometer hing neben der Röhre. Da die Temperatur in dem grofsen Beobachtungsraume sich so langsam änderte, dafs selbst die gröfseren Flüssigkeitsmengen in den Gefäfsen keine merkliche Temperaturdifferenz gegen die Umgebung zeigte, so konnte ohne Fehler für die Temperatur der Flüssigkeit in der Röhre die Lufttemperatur gesetzt werden.

Die zur Beobachtung angewandten Widerstände der Dubois'schen Rheostatenscala wurden jedesmal individuell notirt. Später sind sie auf Siemens'sche Einheiten reducirt worden, indem ein Satz von Vergleichungen in verschiedenen Combinationen (zusammen 92 Vergleichungen) angestellt wurde, aus denen sich die acht Widerstände der willkürlichen Scala nach kleinsten Quadraten und mit Berücksichtigung einer der Siemens'schen Scala beigegebenen Fehlertabelle in Quecksilbereinheiten ausdrücken liefsen.

1) *Ann. d. Chim. et de Phys. Sér. III, T. XXIV, p.* 339 *ff*; *T. XXVI, p.* 125.

Ueber die Beobachtungsmethode ist in Abschnitt 2 das Nothwendige gesagt worden.

Die folgende Tabelle giebt in der ersten Spalte das specifische Gewicht der Schwefelsäure, in der zweiten ihre Temperatur, in der dritten den metallischen Widerstand, welcher mit der Flüssigkeit vertauscht, denselben Ausschlag des Dynamometers gab, in Einheiten der Siemens'schen Scala, wenn diese die Temperatur der Flüssigkeit besafs. Die Reihenfolge ist bei jeder Lösung die chronologische, und es mag bemerkt werden, dafs die acht Bestimmungen der einzelnen Lösungen sämmtlich an verschiedenen Tagen und nach je einer frischen Füllung des Apparates vorgenommen sind.

Dichtigkeit bei 18°,5 C.	Temp.	Widerst.	Dichtigkeit bei 18°,5	Temp.	Widerst.
1,0504	27,0	284,73	1,2045	27,1	104.68
	25,6	288,18		25,5	107,35
	21,3	301,28		21,8	113,57
	21,9	295,98		21.9	113,48
	21,0	285,75		20,9	114,34
	21,1	288,26		21,5	112,91
	20,9	304,54		20,5	112,65
	20,7	305,48		20,9	113,03
1,0989	27,0	156,08	1,2631	27,4	105,95
	25,4	158,58		25,7	106,89
	21,9	164,05		26,1	105,51
	22,0	161,21		22,0	114,17
	21,0	164,84		20,8	115,38
	21,2	162,57		21,6	114,12
	20,9	161,48		20,9	111,10
	20,7	161,71		20,9	111,78
1,1431	27,0	123,44	1,3163	27,6	113,16
	25,5	123,86		25,5	116,14
	21,0	130,33		26,3	114,57
	21,8	129,66		22,2	123,10
	20,9	129,73		20,5	125,68
	21,3	128,43		21,5	123,22
	20,7	127,19		20,1	123,29
	20,9	128,79		20,0	125,14

Dichtigkeit bei 18°,5 C.	Temp.	Widerst.	Dichtigkeit bei 18°,5 C.	Temp.	Widerst.
1,3597	27,8	123,45	1,4482	28,1	162,64
	25,5	125,62		25,7	168,96
	26,1	126,13		25,9	168,15
	22,3	134,87		22,3	179,11
	20,3	139,57		20,1	184,25
	21,5	136,48		21,5	179,63
	19,9	137,72		19,8	183,06
	20,2	138,23		20,8	176,66
1,3994	28,1	137,68	1,5026	28,1	198,37
	25,7	143,46		25,9	202,64
	25,9	141,88		25,4	204,79
	22,1	152,38		22,2	221,15
	20,1	157,81		19,6	233,10
	21,5	153,87		21,4	211,54
	19,9	155,15		19,4	229,90
	20,4	152,92		21,2	223,18

Diese gefundenen Zahlen bedürfen nun für den Gebrauch mehrerer Reductionen. Zuerst sind alle Rheostatenwiderstände auf 0° umzurechnen, was mit der von Arndtsen gefundenen Formel für das Neusilber [1])

$$w_t = 100 + 0{,}03874\,t - 0{,}0000558\,t^2$$

geschehen ist, in welcher w_t den Widerstand bei der Temperatur t bedeutet, wenn derselbe für 0° gleich 100 gesetzt wird.

Ferner sind alle Widerstände auf ein und dieselbe Temperatur der Schwefelsäure zu reduciren, wofür + 22°,0 C., das ungefähre Mittel aus allen Temperaturen, genommen wird. Drittens ist die Leitungsfähigkeit als Function der Temperatur zu bestimmen. Beetz [2]) hat für die Zinkvitriollösung gefunden, dafs deren Leitungsvermögen, das heifst der reciproke Werth des Widerstandes, innerhalb sehr weiter Gränzen mit der Temperatur fast genau gleichmäfsig zunimmt. Es ist anzunehmen, dafs dasselbe Gesetz auch für die Schwefelsäure gilt. Daher wurden die gefundenen Widerstände zunächst in ihre reciproken Werthe umgesetzt.

1) Diese Ann. Bd. 104, S. 35.
2) Ebd. Bd. 117, S. 21.

Nun wurden die Beobachtungen einer jeden Lösung in zwei Gruppen zusammengefafst, nämlich in die zwischen 19 und 23° und die zwischen 25 und 28° liegenden, aus beiden die Mittel der Temperaturen und der Leitungsvermögen genommen, und hieraus sowohl das Leitungsvermögen für 22° einfach interpolirt als auch der Coëfficient der Zunahme mit der Temperatur berechnet [1]).

Endlich sollen die Zahlen auf die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers bei 0° reducirt werden. Zu diesem Zwecke wurde die Röhre genau ausgemessen. Es ergab sich die Länge (Mittel aus vier Messungen)

= 925,3 Millim.

Das Gewicht des Wassers von 4°, welches die Röhre füllt (Wägung auf den leeren Raum reducirt)

= 100895 Milligr.

Um die Correctionen wegen der conischen Gestalt der Röhre anzubringen, wurden die beiden Durchmesser an den Enden gemessen. Ihr Verhältnifs fand sich

= 1,152

Schliefslich ist noch Rücksicht auf den Widerstand der Flüssigkeiten von den grofsen Elektroden bis zu der Röhrenmündung zu nehmen. Denselben genügend angenähert durch Rechnung zu ermitteln, würde sehr schwierig gewesen seyn, daher wurde die empirische Bestimmung vorgezogen. Die Platinelektroden wurden durch genau gleich grofse und gleich gestaltete Elektroden aus amalgamirtem Zink ersetzt, der ganze Apparat mit Zinkvitriollösung gefüllt und sein Widerstand auf gewöhnliche Weise gemessen Alsdann nahm man die Röhre fort und ermittelte den Widerstand in einem der Gefäfse ebenso, wobei der grofsen Zinkelektrode eine dergleichen kleinere, an Gröfse und

1) Man sieht in der vorigen Tabelle bei jeder Lösung die sehr regelmäfsige Abnahme des Widerstandes mit steigender Temperatur. Nur No. 5 und 6 der ersten und No. 6 der letzten Lösung zeigen eine Abweichung, welche gröfser ist als die aus den Beobachtungsfehlern zu erwartende. Es erscheint indessen nicht gerechtfertigt, diese Beobachtungen auszuschliefsen.

Stellung genau der Röhrenmündung entsprechende, gegenüber stand. Die obere Seite und der Rand der letzteren Elektrode waren mit Wachs überzogen. So wurde der Widerstand der Flüssigkeit in beiden Gefäfsen ermittelt und es fand sich die Summe dieser beiden Widerstände dividirt durch den Gesammtwiderstand von Gefäfsen + Röhre

$$= 0{,}01094.$$

Endlich müssen nach Siemens Angabe [1]) die mit seinen älteren Scalen, wozu unser Apparat gehörte, gefundenen Widerstände, um Quecksilbereinheiten zu bedeuten, multiplicirt werden mit

$$1{,}00287.$$

Aus diesen Angaben folgt, dafs man den Widerstand der Lösung, bezogen auf den des Quecksilbers $= 1$, aus unseren Beobachtungen erhält, wenn man die gefundenen Einheiten der Siemens'schen Scala multiplicirt mit

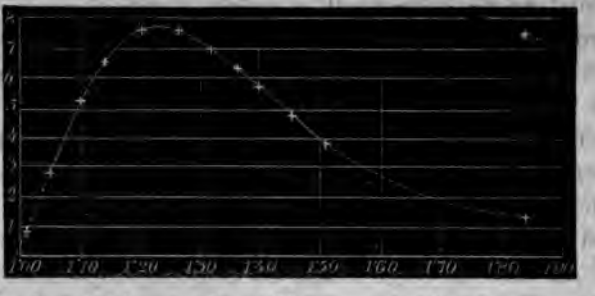
$$\frac{1000}{925{,}3} \cdot \frac{100895}{925{,}3} \cdot \frac{1}{1{,}00672}(1 - 0{,}01094) \cdot 1{,}00287 = 116{,}180.$$

Nach dieser Reduction entsteht folgende Tabelle. Die Zahlen der dritten und vierten Spalte beziehen sich auf Schwefelsäure von 22°,0 C. In der fünften Spalte findet sich die beobachtete Zunahme des Leitungsvermögens für 1° in Procenten der Leitungsfähigkeit bei 22° C.

Spec. Gew. bei 18°,5 C.	Procentgehalt an SO_3HO	Specifischer Widerstand	Relative Leitungsfähigkeit	Aenderung der Leitungsfähigkeit für 1° C.
1,0504	8,3	34530	0,000028960	0,653
1,0989	14,2	18946	52781	0,646
1,1431	20,2	14990	66710	0,799
1,2045	28,0	13133	76145	1,317
1,2631	35,2	13132	76148	1,259
1,3163	41,5	14286	69997	1,410
1,3597	46,0	15762	63444	1,674
1,3994	50,4	17726	56416	1,582
1,4482	55,2	20796	48091	1,417
1,5026	60,3	25574	39102	1,794

1) Diese Ann. Bd. 127, S. 337. Vgl. die Anm. am Schlufs.

Die graphische Darstellung dieser Zahlen liefert eine Curve von ausgezeichneter Regelmäfsigkeit. In nebenstehender Figur wird das Leitungsvermögen dargestellt.



Um das viel besprochene Maximum zu bestimmen, wurde die Curve dritten Grades berechnet, welche durch die vier Beobachtungen für das specifische Gewicht 1,1431 bis 1,3163 geht. Darnach liegt das Maximum der Leitungsfähigkeit für 22° bei dem specifischen Gewicht

1,233

und beträgt, wenn man Quecksilber von $0^0 = 1$ setzt,

0,0000077127. (vgl. die Anm.)

Die ganze Curve wird durch eine algebraische Gleichung bis zum 4. Grade incl. nicht mit einer Genauigkeit wiedergegeben, welche der Zuverlässigkeit der Beobachtungen entspräche.

Der in der vierten Spalte gegebene Temperaturcoëfficient nimmt, wie schon bekannt ist, mit der Concentration zu. Die Beobachtungen reichen nicht aus, um das vollständige Gesetz dieser Abhängigkeit zu berechnen; wie man aber aus einer graphischen Darstellung leicht sieht, wächst die Zunahme näherungsweise dem Procentgehalt proportional, und zwar findet man aus den Beobachtungen mit kleinsten Quadraten den Ausdruck

$$\Delta = 0{,}4680 + 0{,}02190\,p,$$

wo Δ die Zunahme der Leitungsfähigkeit für 1 Grad und p den Procentgehalt der Flüssigkeit an Schwefelsäurehydrat bedeutet.

Anm. währ. d. Drucks. Gemäfs der Schlufsbemerkung 0,000077274.

Eine absolute Vergleichung unserer Zahlen mit denen früherer Beobachter ist wegen der von ihnen nicht genau definirten Einheiten unmöglich. Versucht man sie dadurch auf die gleiche Einheit zurückzuführen, dafs man die gefundenen Maxima des Leitungsvermögens Eins nennt, so schliefsen sich nur die Bestimmungen von Wiedemann unseren Zahlen gut an. Die von Horsford und Saweljew zeigen Unterschiede von 10 und 20 Proc. Becker's Zahlen zeigen noch viel gröfsere Unterschiede. (Vgl. übrigens hierüber Wiedemann Galvanismus Bd. 1, S. 205, wo die früheren Beobachtungen zusammengestellt und besprochen werden.)

Eine directe Vergleichung ist hingegen möglich mit einem der von Paalzow gefundenen Werthe. Paalzow giebt nämlich für eine Mischung von 1 Aequivalent Schwefelsäurehydrat mit 13 Aequivalenten Wasser bei 22° die Zahl 13310 an, dieselbe ebenfalls bezogen auf Quecksilber. Aus der Tabelle von Bineau findet sich zu dieser Concentration das specifische Gewicht 1,217 bei 18°,5. Hierzu entnehmen wir aus unseren Beobachtungen den Widerstand 13026. Die Uebereinstimmung der beiden Werthe bis auf 2,2 Proc. mufs eine sehr befriedigende genannt werden; denn zu beiden Bestimmungen sind Schwefelsäuren aus verschiedener Quelle, verschiedene Siemens'sche Scalen und verschiedene Methoden der Widerstandsmessung angewandt worden; ferner, worauf wohl am meisten Gewicht zu legen ist, sind die Quecksilberwerthe der Glasröhren auf ganz verschiedenen Wegen ermittelt worden. Ja, ein erheblicher Bruchtheil des Unterschiedes könnte vielleicht auf die Temperaturangabe Paalzow's fallen, welche nur eine runde Zahl enthält. Der ganze Unterschied entspricht nämlich einer Temperaturdifferenz der Schwefelsäure von 2 Grad.

So wie die im Früheren gelegentlich erwähnte Uebereinstimmung der von uns gefundenen Werthe für die Zinkvitriollösung mit den Beetz'schen Zahlen, so beweist auch die letzte Vergleichung wieder, wie viel leichter die Definition des specifischen Leitungswiderstandes einer Flüssigkeit ist, als die einer festen Substanz, über welche die An-

gaben verschiedener zuverlässiger Beobachter oft sehr weit auseinander gehen.

Es soll schliefslich noch eine bequeme Tabelle zum Gebrauch gegeben werden, wobei zwei Zahlen von Paalzow als Ergänzung für die unsrigen dienen werden. Erstens giebt Paalzow für eine Mischung von 1 Aequivalent Schwefelsäurehydrat mit 499 Aequivalenten Wasser, d. h. nach Bineau von dem specifischen Gewicht 1,0063 bei 18°,5 den Widerstand bei 22° = 184773, bezogen auf Quecksilber. Diesen Werth verkleinern wir im Verhältnifs $\frac{13026}{13310}$ indem wir annehmen, dafs dieses Verhältnifs in einem constanten Fehler begründet ist, also zu 180830, oder der Leitungsfähigkeit 0,00000553. Zweitens wird für concentrirte Schwefelsäure bei 15° angegeben 96950. Durch Veränderung dieser Zahl, erstens in dem angegebenen Verhältnifs, und zweitens mit dem aus unserer Formel hervorgehenden Factor auf 22° erhalten wir den Widerstand 78900 oder das Leitungsvermögen 0,00001267. Es braucht nicht hervorgehoben zu werden, dafs dieser Werth einer Unsicherheit von mehreren Procenten unterliegt, weil die Reduction auf 22° aus Beobachtungen an ziemlich entfernten Concentrationen abgeleitet worden ist.

Zur Herstellung einer Tabelle wurde das Leitungsvermögen für das specifische Gewicht von Hundertel zu Hundertel als Argument, nach der Interpolationsformel von Lagrange aus je vier benachbarten beobachteten Werthen berechnet, worauf später die Differenzen mit Hülfe einer graphischen Construction ausgeglichen wurden. Vom specifischen Gewicht 1,35 an aufwärts ist die Rechnung, anstatt mit dem Leitungsvermögen, mit dem Widerstande ausgeführt worden, weil die Curve für diesen eine einfachere Gestalt zeigt.

Die letzte Spalte enthält die nach der Seite 386 angegebenen Formel berechnete Zunahme A des Leitungsvermögens für 1° C. in Procenten des Leitungsvermögens bei 22°, so dafs also dasjenige bei t^0 dargestellt wird durch

$$l_t = l_{22}\left[1 + \frac{A}{100}(t - 22)\right].$$

Zum Schluſs mag noch einmal daran erinnert werden, daſs nur die Zahlen für das specifische Gewicht 1,05 bis 1,50 aus unseren Beobachtungen abgeleitet sind. Auch die einige Hundertel über diese Gränzen hinausgehenden sind ohne Zweifel wenigstens sehr nahe richtig. Die für das destillirte Wasser einerseits und für die starken Concentrationen anderseits angegebenen Werthe können wir nicht verbürgen.

Elektrisches Leitungsvermögen der Schwefelsäure bei + 22°,0 C. verglichen mit dem des Quecksilbers von 0°.

Spec. Gew. bei 18°,5 C.	Gewichtsprocente von HSO_4	Widerstand bei 22° Hg = 1	Leitungsfähigkeit bei 22° Hg = 10^6	Zunahme der Leitungsfähigkeit für 1° C., wenn diejenige bei 22° = 100 gesetzt wird
0,9985 Wasser	0,0	746300	134	0,47
1,00	0,2	465100	215	0,47
1	1,8	133160	751	0,51
2	3,4	77820	1285	0,54
3	4,9	55036	1817	0,58
4	6,4	42608	2347	0,61
5	7,8	34782	2875	0,64
6	9,2	29411	3400	0,67
7	10,5	25549	3914	0,70
8	11,8	22676	4410	0,73
9	13,1	20483	4882	0,76
1,10	14,4	18769	5328	0,78
1	15,7	17513	5710	0,81
2	17,1	16556	6040	0,84
3	18,5	15773	6340	0,87
4	19,8	15156	6598	0,90
5	21,2	14637	6832	0,93
6	22,5	14207	7039	0,96
7	23,8	13858	7216	0,99
8	25,1	13580	7364	1,02
9	26,3	13369	7480	1,04
1,20	27,5	13196	7578	1,07
1	28,7	13072	7650	1,10
2	29,9	13001	7692	1,12
3	31,2	12965	7713	1,15
4	32,4	12972	7709	1,18
5	33,7	13018	7682	1,21
6	34,9	13098	7633	1,23
7	36,1	13214	7568	1,26
8	37,3	13387	7470	1,29
9	38,5	13605	7350	1,31

Spec. Gew. bei 18°,5 C.	Gewichtsprocente von HSO_4	Widerstand bei 22° Hg = 1	Leitungsfähigkeit bei 22° Hg = 10^8	Zunahme der Leitungsfähigkeit für 1° C. wenn diejenige bei 22° = 100 gesetzt wird
1,30	39,7	13850	7220	1,34
1	40,8	14112	7086	1,36
2	41,9	14391	6949	1,39
3	43,0	14693	6806	1,41
4	44,1	15020	6658	1,43
5	45,2	15385	6500	1,46
6	46,3	15775	6339	1,48
7	47,3	16194	6175	1,50
8	48,4	16667	6000	1,53
9	49,5	17197	5815	1,55
1,40	50,5	17759	5631	1,57
1	51,5	18318	5459	1,60
2	52,5	18911	5288	1,62
3	53,5	19543	5117	1,64
4	54,5	20210	4948	1,66
5	55,5	20925	4779	1,68
6	56,4	21692	4610	1,70
7	57,3	22523	4441	1,72
8	58,3	23403	4273	1,74
9	59,2	24337	4109	1,76
1,50	60,2	25316	3950	1,79
1,55	64,6	30820	3245	1,88
1,60	69,0	37340	2678	1,98
1,65	73,2	44790	2233	2,07
1,70	77,4	53080	1884	2,16
1,75	81,8	62100	1610	2,26
1,80	87,2	71770	1393	2,36
1,838	100,0	78900	1267	2,66

Anm. währ. d. Druckes. Eine nachträglich ermöglichte Vergleichung unserer Scale mit einer ganz neuen Q. E. ergiebt, dafs sämmtliche in diesem Aufsatze vorkommenden Widerstandszahlen um 0,19 Procent zu verkleinern sind, die Leitungsfähigkeiten also um 0,19 Procent zu vergrößern.

III. *Studien über die Sauerstoffverbindungen der Halogene;*
von Hermann Kaemmerer in Marburg.

Ehe ich zur Mittheilung der von mir ausgeführten Versuche über diese zum Theil noch sehr ungenügend gekannten Verbindungen übergehe, ist es wohl kaum nothwendig,

erst noch darauf aufmerksam zu machen, wie überaus schlecht gewählt und heute kaum mehr brauchbar die Namen derselben sind, die in einer sehr frühen Zeit entstanden, damals allerdings genügen mochten, unmöglich aber immerfort beibehalten werden können. Ich erlaube mir deſshalb neue Bezeichnungen für diese Verbindungen vorzuschlagen, die mit den jetzt, besonders in der organischen Chemie herrschenden Principien der Nomenklatur in voller Uebereinstimmung sind, und zugleich die Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen im Sinne unserer jetzigen Säuretheorie richtig ausdrücken.

Cl	Chlor
Cl H	Chlorsäure (Chlorwasserstoffsäure)
Cl HO	Oxychlorsäure (Unterchlorige Säure)
$Cl HO_2$	Dioxychlorsäure (Chlorige Säure)
$Cl HO_3$	Trioxychlorsäure (Chlorsäure)
$Cl HO_4$	Tetroxychlorsäure (Ueberchlorsäure).

Ich werde in analoger Weise die Bromsäure »Trioxybromsäure«, die Ueberbromsäure »Tetroxybromsäure«, die Jodsäure »Trioxyjodsäure«, die Ueberjodsäure »Tetroxyjodsäure« nennen.

Einige der Resultate der vorliegenden Arbeit veröffentlichte ich schon in zwei vorläufigen Mittheilungen [1]), ohne jedoch seither dieselbe in wünschenswerther Weise zum Abschluſs bringen zu können.

1. Trioxybromsäure.

Seit Balard [2]) diese Säure entdeckte, ist sie nur wenig untersucht worden. Die spärlichen Angaben, welche später Löwig [3]) und Rammelsberg [4]) über dieselbe gemacht haben, divergiren dazu in wesentlichen Punkten untereinander und mit den Angaben Balard's.

Balard nahm, der Analogie mit der Trioxychlorsäure folgend, zum Ausgangspunkt für die Darstellung der Trioxy-

1) Journal für praktische Chemie Bd. 85, S. 457 und Bd. 90, S. 191.
2) *Ann. d. chim. et de phys. t.* 32. *p.* 337.
3) Pogg. Ann. Bd. 14, S. 485.
4) Pogg. Ann. Bd. 52, S. 79; Bd. 55, S. 63.

bromsäure deren Kaliumsalz, das er durch Eintragen von Brom in Kalilauge darstellte. Durch wechselseitige Umlegung verwandelte er zunächst dieses Salz in trioxybromsaures Barium, und gewann durch Zersetzung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wässerige Trioxybromsäurelösung, »die nach gehöriger Concentration Syrupsdicke annahm, und durch die Wärme wie im luftleeren Raume einem Theil nach unzersetzt verflüchtigt werden konnte, während ein anderer Theil gleichzeitig in Brom und Sauerstoff zerlegt wurde«.

Löwig schied die Trioxybromsäure direct aus dem Kaliumsalze mittelst Fluokieselsäure ab. Bei Prüfung dieser Darstellungsmethode fand Rammelsberg, dafs ein nothwendig anzuwendender Ueberschufs von Fluokieselsäure sich durch Verdampfen nicht völlig entfernen lasse, und kehrte daher zur Darstellungsweise von Balard zurück, wobei er zuerst die Beobachtung machte, dafs sich das Trioxybromsaure Barium durch verdünnte Schwefelsäure niemals vollständig zersetzen lasse.

Er giebt nun ein umständliches und keineswegs nette Resultate versprechendes Verfahren an, nach welchem sich einerseits die überschüssige Schwefelsäure, anderseits das unzersetzt gelöste trioxybromsaure Barium aus der Säurelösung entfernen lassen sollen, in Wirklichkeit aber zu den vorhandenen Verunreinigungen nun auch noch Kalksalz oder zuletzt Kaliumsalz gefügt wird.

Ferner widerlegte Rammelsberg[1]) die Angabe Balard's, die Trioxybromsäure lasse sich theilweise unzersetzt verflüchtigen, und die Henry's, Bromkalium werde durch Schmelzen mit trioxychlorsaurem Kalium zu trioxybromsaurem Kalium oxydirt.

Serullas[2]) endlich behauptet, die Säure könne nicht in Syrupconsistenz erhalten werden.

Ich bemühte mich zunächst, diese Angaben, die allesammt ziemlich alten Datums sind, einer eingehenden Prüfung zu

1) Pogg. Ann. Bd. 52, S. 83.
2) *Ann. d. Chim. et de Phys. t.* 45, *p.* 203.

unterwerfen, und besonders eine Methode zur Ueberführung des Broms in Trioxybromsäure aufzufinden, die gestattet, die ganze angewandte Brommenge in die Säure zu verwandeln, ohne dafs man ⅓ derselben als werthloses Bromkalium verlieren müsse.

Besonders wünschenswerth erschien mir in dieser Hinsicht, Bromkalium mittelst schmelzenden Ka Cl O_3 oxydiren zu können. *Bei Wiederholung des Versuches von Henry überzeugte ich mich leicht, dafs dabei allerdings trioxybromsaures Kalium gewonnen werde*, zugleich aber ergaben sich Schwierigkeiten, die Reaction überhaupt, und insbesondere sie in dem von der Theorie erwarteten quantitativen Verhältnisse auszuführen, was auf der von Rammelsberg beobachteten, *plötzlichen* Zersetzung des Ka Br O_3 beim Erhitzen beruht, die offenbar bei einer Temperatur stattfindet, die der seiner Bildung überaus nahe liegt.

Vielfach modificirte Versuche überzeugten mich, dafs die Reaction am besten gelingt, wenn man in einem Porcellantiegel je 10 Grm. Ka Cl O_3 bei der *möglichst niedrigen Temperatur* zum Schmelzen bringt und in die Schmelze die berechnete Menge (oder besser noch weniger) von Ka Br in kleinen Portionen unter Umrühren einträgt, so lange erhitzt, bis die Masse teigig geworden ist, und die Bildung grofser Blasen beginnt. Indefs mifslingt trotz aller Vorsicht stets eine Anzahl Versuche durch plötzliche Zersetzung des gebildeten Ka Br O_3, und auch die Ausbeute der scheinbar gelungenen Versuche ist immer geringer als die erwarteten. Zusätze von Ka H O, $Na_2 C O_3$, und die Anwendung von Br Na und $Br_2 Ba$ gaben keine besseren Resultate [1]). Die geschmolzene Masse von vielen Operationen habe ich schliefslich mehrere Male aus heifsem Wasser umkrystallisirt, und dadurch gröfsere Quantitäten reines Ka Br O_3 erhalten. Aus diesem Kaliumsalz stellte ich das Silbersalz dar, und analysirte dasselbe durch Behandeln mit $H_2 S O_3$ mit nachfolgenden Resultaten.

1) Vielleicht erzielt man diese, wenn man ähnlich verfährt, wie es neuerlichst Stas für die Oxydation des Jodkaliums angegeben hat.

Grm. Substanz	Grm. Br Ag	Grm. Ag	Proc. Br
0,7111	0,5430	0,0094	33,47.

Die Formel $AgBrO_3$ verlangt 33,90 Proc. Br.

Analysen der aus diesem Silbersalze gewonnenen Säure werde ich später mehrfach mitzutheilen Gelegenheit haben.

Eine weit bessere, weil sichere Reaction zur Ueberführung von Brom in Trioxybromsäure, fand ich in der Einwirkung von Brom auf oxychlorsaures Kalium. Dargestellt durch Einleiten von Chlorgas in kohlensaures Kalium bis zum beginnenden Aufbrausen, enthält die Lösung bekanntlich freie Oxychlorsäure, Chlorkalium und saures kohlensaures Kalium.

$$2Ka_2CO_3 + 4Cl = Cl_2O + (Ka_2CO_3 + CO_2) + 2KaCl.$$

Zunächst dient nun die Oxychlorsäure zur Oxydation des Broms:

$$2Br + 5Cl_2O + H_2O = 2HBrO_3 + 10Cl.$$

Das freiwerdende Chlor wirkt nun wieder im Entstehungsmomente auf das noch unzersetzte kohlensaure Kalium ein, neuerdings Oxychlorsäure, Kohlensäure und Chlorkalium bildend, so dafs schliefslich die der ganzen Menge des angewandten kohlensaures Kaliums entsprechende Menge Oxychlorsäure zur Verwendung kommt.

Es folgt aus diesen Betrachtungen, dafs, um ein gegebenes Quantum Brom in trioxybromsaures Kalium zu verwandeln, man das kohlensaure Kalium im Verhältnifs von 2 Br auf $6Ka_2CO_3$ anwenden mufs; $5Ka_2CO_3$ dienen zur Erzeugung der nöthigen $5Cl_2O$, $1Ka_2CO_3$ zur Sättigung der gebildeten $2HBrO_3$. Ein Ueberschufs an oxychlorsaurem Salze schadet übrigens nicht. Durch Einengen der Flüssigkeit und wiederholte Krystallisation läfst sich das $KaBrO_3$ leicht ganz rein erhalten.

Die Reaction zwischen Oxychlorsäure und Brom, welche bereits von Balard beobachtet war, gestattet auch die directe Ueberführung des Broms in Trioxybromsäure. Ich leitete in unter Wasser geschichtetes Brom einen langsamen Strom von Cl_2O, bis zum Verschwinden des Broms, und

verjagte schliefslich das gelöste Chlor durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade.

Leichter rein erhält man die freie Säure nach einer Methode, die auf der mühelosen Reindarstellung des trioxybromsauren Silbers aus dem Kaliumsalze und seiner Zersetzung durch Brom beruht.

Ich bediente mich zur Ausführung dieses Versuches gewöhnlich einer gut schliefsenden Stöpselflasche, in der das trioxybromsaure Silber mit Wasser im Wasserbade erwärmt, und dann unter Schütteln so lange Brom zugefügt wurde, bis dieses nicht mehr verschwand. Nach dem Verjagen des Bromüberschusses, Erkalten und Klären der Flüssigkeit wurde die Trioxybromsäurelösung mit einer Pipette von dem Bromsilber getrennt [1]).

Um mich zu versichern, dafs bei der Einwirkung von Brom auf trioxybromsaures Silber nur reine Trioxybromsäure erhalten werde, analysirte ich eine Probe der auf diese Art gewonnenen Säure, die ohne Rückstand verdampfte, nach der bekannten Methode von Calvert und Davies mittelst H_2SO_3 [2]).

Von 2,2848 Grm. Säurelösung erhielt ich 0,1143 Grm. Br Ag und 0,0019 Grm. Ag, neben 0,4374 Grm. $BaSO_4$.

Diese Zahlen ergaben auf 80 Br 700,85 $BaSO_4$ oder auf 1 Br 7,00 $BaSO_4$, also genau die für Trioxybromsäure erforderliche Menge.

Der Gehalt an Br_2O_5 ergiebt sich daraus = 3,29, der an $HBrO_3$ = 3,54 Proc.

Mit dieser *wohl der ersten reinen Trioxybromsäurelösung* suchte ich nun ihr Verhalten in der Wärme näher kennen

1) Um das Bromsilber wieder in eine brauchbare lösliche Form zu bringen, verwandelte ich es mittelst Ka_2S in Ag_2S, und oxydirte dieses mit HNO_3. Man erhält dadurch ein Gemenge von salpetersaurem und schwefelsaurem Silber, das zu fast allen Zwecken ebenso brauchbar ist, wie reines salpetersaures Silber. Das Bromkalium wurde durch successive Behandlung mit Chlorgas und oxychlorsaurem Kalium wieder in trioxybromsaures Kalium verwandelt.

2) Das ursprüngliche Kaliumsalz war durch Oxydation von Br Ka mittelst $KaClO_3$ erhalten.

zu lernen. Es war aus den früheren Angaben bekannt, dafs die Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbade sich in fortwährender Zersetzung befinde, Brom und Sauerstoffgasbläschen entwickelnd, ähnlich der Lösung der Selensäure. Ich suchte nun zunächst zu ermitteln, ob diese Zersetzbarkeit einem gewissen Concentrationsgrade eigen sey. Die Proben wurden von einer Lösung in einer flachen Schale auf dem Wasserbade in dem Momente des ersten wahrnehmbaren Auftretens der Zersetzungserscheinungen genommen.

	Substanz	Br Ag	Ag	Proc. Br	Proc. $HBrO_3$
1.	2,4771	0,1436	0,0051	2,64	4,26
2.	1,9287	0,1141	0,0037	2,66	4,29.

Die Verdünnung der Lösung ist ersichtlich eine zu grofse, um eine festere Bindung des Wassers annehmen zu können. Aufserdem ist der Luftdruck dabei von entscheidendem Einflusse, denn im Vacuum läfst sich die Säure, wie unten gezeigt wird, zu einem weit höheren Concentrationsgrade bringen. Vielleicht spaltete sich die Lösung in ein säurereicheres, leicht zersetzbares Destillat, und in eine verdünntere, beständigere Säure. Um diese Frage zu entscheiden, wurde dieselbe Lösung verschiedenen Destillationen unterworfen, jedesmal die Hälfte abdestillirt, und dann der Gehalt des Rückstandes, sowie der des Destillats bestimmt.

I.

4,27 procentige Lösung.

	Substanz	Br Ag	Ag	Proc. Br_2O_5	Proc. $HBrO_3$	$BaSO_4$
1. Destillat	2,7195	0,0114	0,0019			
2. Rückstand	1,5621	0,0949	0,0028	5,51	5,92	0,3797.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dafs bei Destillation einer 4 Proc. Säure auf die Hälfte eine säurereichere Lösung zurückbleibt, und diese noch genau die Zusammensetzung der $HBrO_3$ hat. Es wurden gefunden auf 1 Br (= 80) 3,06 $BaSO_4$ (715,45).

II.

5,92 procentige Lösung.

	Substanz	Br Ag	Ag	Proc. Br_2O_5	Proc. $HBrO_3$
1. Destillat	2,5642	0,0097	0,0009		
2. Rückstand	1,9567	0,3705	0,0032	12,27	13,19

Aus diesen Bestimmungen resultirt, dafs wenn die Lösung erst über 5 Proc. Säure enthält, fast nur Spuren übergehen, dagegen der Rückstand sich bedeutend concentrirt. Doch nun ist es nicht möglich, diesen 13procentigen Rückstand abermals einer Destillation zu unterwerfen, da er sich bei weiterem Erwärmen plötzlich unter starkem Aufwallen zersetzt und nur Spuren von diesen Zersetzungsproducten zurückbleiben.

Nur im Vacuum der Luftpumpe läfst sich die 13procentige Säure ohne bemerkbare Zersetzung weiter concentriren, doch tritt auch hier bei einer gewissen Concentration plötzlich selbst bei niedriger Temperatur Zersetzung unter Entwickelung von Brom und Sauerstoffgas ein, und es bleibt eine keineswegs zähe Flüssigkeit zurück, von der eine Probe bei eben beginnender Zersetzung nachstehende Zahlenwerthe ergab:

Substanz	Br Ag	Ag	Proc. Br	Proc. $HBrO_3$
0,6324	0,4611	0,0024	31,35	50,59.

Diese entsprechen genau der Formel

$$HBrO_3 + 7H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Proc. Br	31,37	31,35.

Es ist somit unzweifelhaft, dafs unter den beschriebenen Verhältnissen die Trioxybromsäure ein bestimmtes Hydrat von der der gegebenen Formel entsprechenden Zusammensetzung bildet. Ich habe leider nicht constatiren können, ob bei der Zersetzung dieses Hydrates im Vacuum sich ein noch wasserärmeres Hydrat bilde. Das unten zu besprechende Verhalten der analogen Trioxychlorsäure macht diefs sehr wahrscheinlich.

Ich habe oben die Brombestimmungen mitgetheilt, die ich von den Destillaten der wässerigen Säure ausgeführt habe [1]). Aufser den mitgetheilten führte ich aber noch eine Anzahl anderer Bestimmungen aus, und ermittelte auch stets den Sauerstoffgehalt nach der angegebenen Methode. *Dabei erhielt ich jedoch niemals ein Verhältnifs von Brom zu Sauerstoff, wie es die Trioxybromsäure verlangt, sondern fand constant viel weniger Sauerstoff, ein einziges Mal gerade so viel, als dem Verhältnifs* $Br : 2O$, *also einer Verbindung* BrO_2 *entsprechen würde*

(0,1052 Br Ag, 0,0018 Ag und 0,3414 $BaSO_4$, also auf 1 Br Ag (188) 2,54 $BaSO_4$ (592,8)).

Die Destillate gaben mit Metalllösungen wohl die Reactionen der Trioxybromsäure, allein es bildete sich dabei stets auch etwas Brommetall. *Man darf somit annehmen, dafs die Trioxybromsäure bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt flüchtig sey*, sondern bei ihrer Destillation, ähnlich wie bei der Destillation der Trioxychlorsäure, wahrscheinlich eine niedrigere Sauerstoffverbindung des Broms entstehe, die, überaus leicht zersetzbar, vielleicht schon bei längerer Berührung mit Wasser oder Luft in Trioxybromsäure und Brom oder Bromwasserstoff zerfalle [2]).

Alle meine Bemühungen zur Bestimmung der Siedepuncte der verschiedenen Trioxybromsäurelösungen scheiterten an deren Zersetzbarkeit, die häufig schon bei 40° anfing sehr heftig zu werden. *Ich konnte nur feststellen, dafs das Thermometer niemals über* 100° *stieg.*

Trocknes Brom wirkt auf trocknes trioxybromsaures Silber nicht ein, so dafs man auf diese Weise das unbekannte Anhydrid der Trioxybromsäure nicht erhalten kann.

1) Das beigemengte freie Brom war vorher durch einen Luftstrom von gewöhnlicher Temperatur entfernt worden.

2) Vergleiche Rammelsberg, *loc. cit.*, der gleichfalls zu dem Resultate kam, dafs die Säure nicht unzersetzt flüchtig, ohne Angaben über die Zersetzungsproducte zu machen.

2. Trioxychlorsäure.

Diese Säure war durch die früheren Untersuchungen genauer gekannt als die vorige, doch fehlten über die Concentrationsverhältnisse der wässerigen Lösungen noch bestimmtere Angaben.

Ich stellte mir die reine wässerige Säure durch Zersetzen von $Ba(ClO_3)_2$ mit verdünnter Schwefelsäure dar. Auch sie zersetzt sich beim Concentriren auf dem Wasserbade unter fortwährender Entwickelung von Cl und Sauerstoffgas-Bläschen, jedoch weniger stark als die entsprechende Bromverbindung. Im Vacuum läfst sich die Säure bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls nur bis zu einem gewissen Grade eindampfen. Ist dieser erreicht, so beginnt eine sehr allmählige Zersetzung unter Ausscheidung eines grünen Gases, das Chlorgas gewesen zu seyn scheint. Wäre es $ClHO_3$ gewesen, so hätte sich im Rückstande $ClHO^4$ finden müssen, was nicht der Fall war.

0,9571 Grm. Substanz bei eben beginnender Zersetzung gaben 0,6486 ClAg und 0,0021 Ag = 16,85 Proc. Cl.

Proc. Cl_2O_5 = 35,73
Proc. $HClO_3$ = 40,10.

Diese Zahlen stimmen genau mit der dem Trioxybromsäurehydrat entsprechenden Formel:

$$HClO_3 + 7H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Proc. Cl	16,88	16,85

Das spec. Gewicht dieses Hydrates wurde bei 14°,2 = 1,282 gefunden.

Läfst man dieses Hydrat noch länger im Vacuo über Schwefelsäure stehen, so kommt plötzlich ein Punct der Concentration bei dem stürmische Gasentwicklung eintritt.

1,3313 Grm. dieses Rückstandes gaben (nach der Behandlung mit H_2SO_3) 1,1574 ClAg und 0,0111 Ag = 21,78 Proc. Cl

Proc. Cl_2O_5 = 46,32
Proc. $HClO_3$ = 51,86.

Diese Zahl führt zu der Zusammensetzung

$$2\,H\,Cl\,O_3 + 9\,H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
Proc. Cl	21,45	21,78.

Leider reichte das Material zu einer Bestimmung des spec. Gewichtes nicht mehr aus.

Diese Hydrate der Trioxychlorsäure werden bei — 20° zähflüssig, ohne jedoch ganz oder theilweise zur Erstarrung gebracht werden zu können. Dieses Verhalten beweist, dafs sämmtliches Wasser, wenigstens bei dieser Temperatur, in fester chemischer Verbindung ist, denn sonst müfste wohl das nichtgebundene auskrystallisiren.

Auch von den Lösungen dieser Säure konnten keine Siedepunktsbestimmungen erhalten werden, da sie sich beim Kochen unter Bildung von Tetroxychlorsäure zersetzen, *doch stieg das Thermometer, ehe diese Zersetzung eingetreten war, nicht über* 100°.

3. Trioxyjodsäure.

Die Zersetzung des trioxyjodsauren Bariums mittelst verdünnter Schwefelsäure liefert diese Säure niemals im ganz reinen Zustande, denn entweder enthält sie unzersetztes Bariumsalz, und diefs ist besonders der Fall, wenn man nicht mehr als die theoretische Menge H_2SO_4 zur Zersetzung anwandte, oder sie enthält im umgekehrten Falle etwas Schwefelsäure, die sich durch Trocknen auf Ziegelsteinen niemals vollkommen entfernen läfst. Da aber die Darstellung des Bariumsalzes in vielen Fällen zur Trennung der Trioxyjodsäure von anderen Säuren benutzt werden kann, ist es von Interesse einen Weg zu kennen, der die Darstellung reiner Säure aus dem Bariumsalze ermöglicht. Ein solcher bietet sich in der leichten Zersetzbarkeit des Bariumsalzes mittelst kohlensauren Ammoniums, die schon in der Kälte eine vollständige ist. Man erhält das sehr leicht und schön krystallisirende trioxyjodsaure Ammonium, das sich vortrefflich zur Darstellung des trioxyjodsauren Silbers eignet, das man, um ganz reine Trioxyjodsäure zu gewin-

nen, in derselben Weise mit Jod zersetzt, wie zu analogem Zwecke die Zersetzung des trioxybromsauren Silbers ausgeführt wird.

Zunächst waren es wieder die Eigenschaften der wässerigen Säurelösungen, die ich mit dem auf angeführte Weise rein dargestellten Material zu studiren suchte.

Als erste auffallende Beobachtung habe ich die zu verzeichnen, dafs alle Lösungen der Säure, die concentrirtesten wie die verdünntesten, genau bei 100° sieden, *die Gegenwart dieser Säure also ohne allen Einfluſs auf den Siedepunkt des Wassers ist.*

Bei 13° C. löst 1 Th. H_2O 1,874 Th. J_2O_5. Diese Lösung ist zähflüssig, läfst sich nicht durch Papier filtriren, da es dieses in eine Art vegetabilischen Pergamentes, wie concentrirte Schwefelsäure verwandelt, krystallisirt bei — 17° C. vollständig in, wie es scheint, hexagonalen Tafeln, schmilzt constant bei — 15° C., und entspricht in ihrer Zusammenmensetzung genau der des zweiten Trioxychlorsäurehydrates, wie nachstehende analytische Resultate erweisen:

Grm. Lösung	J Ag	Ag	Proc. J	Proc. J_2O_5	Proc. HJO_3
1,2821	1,1733	0,0013	49,58	65,20	68,71

Die Formel

$$2HJO_3 + 9H_2O$$

	verlangt	gefunden
Proc. J	49,42	49,58.

Das spec. Gewicht dieses Hydrates fand ich bei 13° = 2,1269.

Da ich im Besitze sehr reinen krystallisirten Trioxyjodsäureanhydrides war, und für diese Verbindung erst eine Bestimmung des spec. Gewichts von Filhol vorliegt, so wiederholte ich diese in einem Medium von Benzol, das durch öfteres Umkrystallisiren rein erhalten war.

Das spec. Gewicht des Benzols fand ich bei 9° = 0,8632, das des J_2O_5 bei derselben Temperatur = 4,7987.

Filhol fand es gleich 4,250.

Aus dem von mir gefundenen specifischen Gewichte ergiebt sich das Atomvolum des J_2O_5 = 69,60.

Aus sieben weiteren Dichtigkeitsbestimmungen berechnete ich beistehende Tabelle durch Interpolation.

Tabelle des specifischen Gewichts der Lösungen von Trioxyjodsäure.

Gehalt der Lösung an J_2O_5 in Procenten	Specifisches Gewicht bei + 14° C.
1	1,0053
5	1,0263
10	1,0525
15	1,1223
20	1,2093
25	1,2773
30	1,3484
35	1,4428
40	1,5371
45	1,6315
50	1,7356
55	1,8689
60	1,9954
65	2,1269
100,5	4,7987 (bei 9° C.)

Trotz der Unvollständigkeit der ausgeführten Bestimmungen ergeben diese ein beachtenswerthes Resultat, nämlich, *dafs die Atomvolumina's der entsprechenden Hydrate von Trioxychlor- und Trioxyjodsäure gleich sind*, abgesehen von den bei solchen Zahlen sich ergebenden kleinen Differenzen, welche im Verhältnifs zur Gröfse der Zahlen in diesem Falle klein genug ausfielen.

Uebrigens hoffe ich diese Verhältnisse noch genauer ergründen zu können.

Atomvolume der Lösungen von $HClO_3$ und HJO_3.

Formel des Hydrates	Gehalt an Anhydrit in Procenten	Atomgewicht	Specifisches Gewicht	Atomvolum
$HClO_3 + 7H_2O$	35,73	210,5	1,262	166,7
$HJO_3 + 7H_2O$	55,3	304	1,8256	165,4
$HClO_3 + 15H_2O$	21,29	354,5	1,161	305,2
$HJO_6 + 15H_2O$	37,44	446	1,489	299,5
$HClO_3 + 20H_2O$	16,98	444,5	1,128	394,2
$HJO_3 + 20H_2O$	31,16	536	1,389	391,6

Da die Atomvolume der Wasserstoffverbindungen der Halogene im freien Zustande gleich grofs sind, suchte ich zu ermitteln, ob diefs bei entsprechenden Lösungen dieser Säuren der Fall seyn möchte. Die wenigen Bestimmungen über das spec. Gewicht von BrH- und JH-Lösungen habe ich mit den entsprechenden von HCl verglichen, und wie die nachstehenden Zahlen ausweisen, gefunden, dafs für diese Lösungen eine Gleichheit des Atomvolums nicht angenommen werden kann. Diefs scheint in der Eigenthümlichkeit dieser Säuren begründet zu seyn, sich nicht mit gleich viel Molecülen H_2O zu Hydraten zu verbinden, während für die drei von mir untersuchten Sauerstoffverbindungen es kaum mehr zweifelhaft seyn dürfte, dafs sie mit je derselben Anzahl von Wassermolecülen sich zu Hydraten verbinden [1]).

Atomvolume einiger Lösungen von HCl BrH und JH.

Formel des Hydrates	Atomgewicht	Specifisches Gewicht	Atomvolum	Differenz
$HCl + 5H_2O$	126,5	1,1426	110,8	4,2
$HBr + 5H_2O$	171	1,486	115,0	
$HCl + 5\frac{1}{2}H_2O$	135,5	1,1328	119,6	14,0
$HJ + 5\frac{1}{2}H_2O$	227	1,70	133,6	

Die mitgetheilten Bestimmungen ergeben ferner, dafs wenn das Hydrat $2HJO_3 + 9H_2O$ ein Molecül H_2O aufnimmt, das Atomvolum der Lösung um 44,4 zunimmt, also um die $2\frac{1}{2}$fache Gröfse des Atomvolums des Wassers, oder dafs wenn die Lösung $2HJO_3 + 10H_2O$ in die Lösung $2HJO_3 + 9H_2O$ übergeht, das Atomvolum nicht um 18, sondern um das $2\frac{1}{2}$fache von 18 abnimmt, während sonst, so weit ich diese Zahlen weiter verfolgt habe, die Zunahme des Atomvolums, die $1H_2O$ entspricht, nahezu $= 18$ ist.

1) Vergleiche auch Groshans, Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 116, S. 221. Ueber die Atomvolume der HCl-Lösungen werde ich in einer anderen Mittheilung zurückkommen.

Die von mir gefundenen Zahlen, schon vor neun Jahren zu einem anderen Zwecke bestimmt, und wohl noch einer Präcision fähig, sind nur als annähernde zu betrachten, besonders weil der Bestimmungen zu wenige ausgeführt wurden, und deshalb die Interpolationsfehler zu grofs sind. Ich bin beschäftigt dieselben nochmals auf das genaueste zu bestimmen und auch für die übrigen Sauerstoffverbindungen der Halogene die entsprechenden Werthe festzustellen.

4. Affinitätsverhältnisse der Halogene in ihren Sauerstoffverbindungen.

Es ist seit der Entdeckung des Broms und Jods bekannt, dafs diese Elemente aus allen Verbindungen, die sich von Brom- und Jodwasserstoffsäure ableiten durch Chlor, und dafs Jod daraus auch durch Brom ausgeschieden wird, so dafs sich die Stärke der Affinitäten der drei so nahe verwandten Körper umgekehrt verhält, wie die Gröfse ihrer Atomgewichte.

Später entdeckte Millon die merkwürdige Thatsache, dafs Jod umgekehrt das Chlor aus einer seiner Verbindungen der Trioxychlorsäure unter Bildung von Trioxyjodsäure austreibe, und gründete darauf die noch heute allgemein übliche Methode zur Darstellung des trioxyjodsauren Kaliums aus trioxychlorsaurem Kalium.

In der Absicht, zu prüfen, ob das Chlor auch in den übrigen Sauerstoffverbindungen der Halogene ersetzt werden könne, stellte ich die nachfolgend beschriebenen Versuche an.

Br und Cl HO.

Die Einwirkung beider ist bereits S. 394 ausführlich besprochen, doch bleibt noch die Einwirkung von Br auf Cl_2O zu versuchen.

Br und Cl HO_2

Brom wirkt auf eine wässerige Lösung von $HClO_2$ in der Kälte nicht ein.

Br und ClO_2

Leitet man ClO_2, wie man es aus $KaClO_3$ und $C_2H_2O_4$ erhält, in Brom, so findet keine Einwirkung, auch bei Gegenwart von Wasser, statt.

J und ClO_2

wirken trocken nicht auf einander, bei Gegenwart von Wasser jedenfalls nur spurweise.

Br und $HClO_3$.

Im Gegensatze zu Balard und Connel fand ich, dafs Brom in der Wärme unter Bildung von $HBrO_3$ auf $HClO_3$ einwirke, doch ist die Ausbeute an dieser Säure eine sehr geringe, da sie gleichzeitig auch wieder fast völlig zersetzt wird. In der Kälte wirken beide Körper nicht auf einander.

Br und $HClO_4$.

Die Einwirkung von Brom auf $HClO_4$ unter Entbindung von Chlor und Bildung von $HBrO_4$ findet nur unter ganz bestimmten, nicht leicht zu treffenden Bedingungen statt. Ich habe sie bei Einwirkung von wasserfreiem Bromdampf auf den Dampf des Hydrates $HClO_4$ beobachtet. Da diesem aber gewöhnlich als Zersetzungsproduct der $HClO_4$ etwas Cl_2O_3 beigemengt ist, und dieses auf die Tetroxybromsäure, wie auf Tetroxyjodsäure reducirend einwirkt, erhält man häufig bei Anstellung dieses Versuches keine $HBrO_4$ oder nur Spuren derselben, und da sich der Versuch nur in offenen Apparaten anstellen läfst, wodurch man den schädlichen Einflüssen von Cl, Br und Cl_2O_3 ausgesetzt ist, mufste ich auf die weitere Verfolgung dieser Reaction verzichten.

Die gebildete Tetroxybromsäure wird zunächst durch Digeriren der mit Brom behandelten $HClO_4$ mit kohlensaurem Silber und Einengen des Filtrates als schwerlösliches, in grofsen weifsen Sternen krystallisirendes Silbersalz erhalten, das von allen Salzen am leichtesten rein zu erhalten, am sichersten erkennbar und am meisten charakteristisch ist.

J und $HClO_4$.

$HClO_4$ wird um so leichter vom Jod zersetzt, je concentrirter dieselbe ist. Wendet man schwefelsäurehaltige Tetroxychlorsäure an und erwärmt, was nothwendig zur Vollendung der Reaction ist, so erhält man schliefslich nur Trioxyjodsäure. Diese neue Entstehungsweise der HJO_4 läfst sich durch folgende Gleichung symbolisch ausdrücken:

$$HClO_4 + J = HJO_4 + Cl.$$

Cl und $HBrO_3$

wirken auch in der Wärme nicht auf einander; ebenso wenig wirkt Chlor auf die Salze der Trioxybromsäure.

J und $HBrO_3$.

Jod zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gelindem Erwärmen, wässerige $HBrO_3$ unter Bildung von HJO_3 und freiem Brom:

$$HBrO_3 + J = HJO_3 + Br.$$

Cl und HJO_3 und
Br und HJO_3

wirken nicht auf einander; ebenso wenig wirken Cl und Br auf die Salze der HJO_3.

Ferner sind ohne Einwirkung auf einander, auch beim Erhitzen im Rohre

Cl und HJO_4 und
Br und HJO_4

und die beiden Halogene auf die Salze der HJO_4. (Auf einen speciellen Fall, der hierher gehört, werde ich später zurückkommen).

Wenn man die Verbindungen der Halogene, welche sich von den Wasserstoffverbindungen derselben ableiten, auf einander einwirken läfst, verhalten sich die Affinitäten bekanntlich wieder anders, wie bei der Einwirkung der freien Elemente auf diese Verbindungen. So wird ClAg durch JH und JKa in JAg, durch BrH und BrKa in BrAg, BrAg selbst durch JH oder JKa in JAg verwandelt. Es

war deshalb von Interesse, auch die Affinitätsverhältnisse der Halogene in ihren Sauerstoffverbindungen in Bezug auf die von den Wasserstoffverbindungen sich ableitenden Verbindungen kennen zu lernen. Da sich zu diesen Versuchen am besten die Silberverbindungen eignen, so erstreckten sich meine Untersuchungen zunächst auf diese.

$H J O_3$ und $Cl Ag$

wurden in aequivalenten Mengen mit concentrirtem wässerigen Ammoniak zusammen 8 Stunden auf 160° erhitzt. Die Reaction war keine vollständige, doch konnte leicht in den Silberniederschlägen, nach dem Auswaschen und der Reduction mit Zink eine bedeutende Menge Jod nachgewiesen werden. Da kein Druck im Rohre wahrnehmbar war, so konnte das $J Ag$ nur im Sinne folgender Gleichung entstanden seyn:

$$H J O_3 + Cl Ag = H Cl O_3 + J Ag.$$

Durch diese Reaction ist nun auch rückwärts die Trioxyjodsäure in Trioxychlorsäure verwandelt.

$H Cl O_3$ und $Br Ag$.

Um die Darstellung freier Trioxychlorsäure zu ersparen, wurde die mit $H NO_3$ versetzte Lösung von $Ka Cl O_3$ mit einer aequivalenten Menge $Br Ag$ im Rohre erhitzt und zuletzt die Temperatur bis 150° gesteigert. Die Röhre zeigte sich nach dem Erkalten mit Bromdampf erfüllt, der aber nachweislich dadurch entstanden war, dafs sich Trioxychlorsäure zersetzt hatte unter Ausscheidung vom freiem Chlor, das eine entsprechende Menge Brom aus dem $BrAg$ frei machte.

Es ist somit eine Einwirkung von $H Cl O_3$ auf $Br Ag$ nicht anzunehmen.

$H J O_3$ und $Br Ag$.

Jodsäure wurde mit einer aequivalenten Menge $Br Ag$ und Wasser während 8 Stunden im Rohre auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr von violetten Joddämpfen erfüllt, die nur von einer Zersetzung der $H J O_3$ durch Erhitzen mit H_2O herrühren konnten; $H Br O_3$ konnte

sich nicht gebildet haben, weil freies Jod neben dieser Säure nicht bestehen kann. HJO_3 ist daher ohne Einwirkung auf BrAg.

Als ich den Versuch statt mit Wasser mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit als Medium wiederholte, und nach Verjagung des NH_3, sorgfältigstem Auswaschen des Silberrückstandes mit NH_3 (zur Entfernung von $Ag(JO_3)$) und Reduction des Silberniederschlages mit Zink und verd. H_2SO_4 auf Jod prüfte, trat eine sehr starke Reaction ein, die beweist, dafs sich bedeutende Mengen JAg gebildet haben mufsten.

Um noch einen directen Beweis dafür zu gewinnen, dafs dieses JAg in Folge der Bildung von $HBrO_3$ entstanden sey, wurde die von Silber befreite Flüssigkeit (Filtrat) bis zur Verjagung des NH_3 erhitzt, dann mittelst $Ba(NO_3)_2$ der gröfste Theil der HJO_3 ausgefällt, das Filtrat mit Alkohol versetzt, bis keine Fällung ($Ba(BrO_3)_2$, $Ba(JO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$) mehr entstand, dann abfiltrirt und der Niederschlag so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Reaction mehr mit $Ag(NO_3)$ gab. Sodann wurde der Niederschlag mit H_2SO_4 behandelt, der Ueberschufs derselben entfernt, von dem entstandenen $BaSO_4$ abfiltrirt und nun das Filtrat mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff geprüft. *Wie zu erwarten war, trat zuerst eine Jodreaction, nachdem diese aber verschwunden war, eine starke Bromreaction ein.* Da dieses Brom nur von trioxybromsaurem Barium herrühren konnte, war nun sicher erwiesen, dafs zwischen HJO_3 und BrAg eine analoge Reaction stattfindet, wie zwischen JKa und BrAg:

$$(NH_4)JO_3 + BrAg = JAg + NH_4(BrO_3).$$

Dieselbe Umsetzung erfolgt auch mit $KaJO_4$, wenn nur das Medium Ammoniakflüssigkeit ist.

Es ist damit die Trioxyjodsäure indirect wieder in Trioxybromsäure übergeführt, und diese Reaction liefs erwarten, dafs man bei Einwirkung von $KaJO_4$ auf BrAg das Kaliumsalz der Tetroxybromsäure erhalten würde. Allein es ist diefs deshalb nicht möglich, *weil sich das* 1 *metallische*

tetroxyjodsaure Kalium beim Erhitzen auf 200° mit Wasser oder Ammoniak vollständig in Ka JO_3 und O zerlegt, unter dieser Temperatur aber eine Reaction im erwarteten Sinne nicht eintritt.

Es bleibt mir zur Vervollständigung dieser Mittheilungen nur übrig zu erwähnen, dafs

$$H Cl O_4 \text{ und } Br Ag$$

sowie die Salze dieser Säure beim Erhitzen im Rohre auf 200° nicht auf einander einwirken.

Aus allen diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Affinitätsverhältnisse der Halogene im an Sauerstoff gebundenen Zustande gegenüber den Halogenmetallen dieselben sind, wie die, welche unter den letzteren gelten, die Stärken der Affinitäten mithin proportional sind der Gröfse der Atomgewichte.

In der Absicht, zu versuchen, ob auch die Bleiverbindungen der Halogene dieselben Umsetzungen ergeben würden, wie die eben von den Silberverbindungen mitgetheilten, liefs ich Ka JO_3 und $NH_4 (JO_3)$ auf $Pb Cl_2$ und $Pb Br_2$ einwirken, als Reactionsmedium wieder Ammoniakflüssigkeit benutzend. Es entstehen schon beim Uebergiefsen des Gemenges von $Pb Cl_2$ oder $Pb Br_2$ und $2 Ka JO_3$ mit Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unter bedeutender Wärmeentwickelung eigenthümliche Verbindungen von $Pb (JO_3)_2$ mit $Pb Cl_2$, $Pb Br_2$, $Pb J_2$ und $Pb O$, die sich durch ihre lebhafte Farben sofort auszeichnen.

Die Verbindung von $Pb Cl_2$ ist strohgelb, die von $Pb J_2$ ziegelroth gefärbt. Diese Verbindungen unterscheiden sich von den übrigen Verbindungen der $H JO_3$ dadurch, dafs sie durch $H Cl$ nur schwierig, vollständig erst beim Erwärmen, ebenso durch verd. $H_2 SO_4$ nur sehr allmählich, durch kohlensaure, oxalsaure und schwefelsaure Alkalien aber gar nicht zersetzt werden, ganz wie tetroxyjodsaures Blei.

Ich habe mehrfache Analysen dieser Verbindungen ausgeführt, die sehr gut unter einander übereinstimmen, allein ich mufs bekennen, dafs ich trotzdem die Zusammensetzung derselben noch nicht für sicher genug gestellt erachte, um

sie hier mittheilen zu sollen. Ich beabsichtige darüber bald in einem Nachtrage zu berichten.

5. Tetroxyjodsäure.

Bengiefser[1]) beobachtete, dafs beim Vermischen von »neutralem« (imetallischen) tetroxyjodsaurem Natrium mit den Lösungen von Blei, Barium, Strontium und Silber die Flüssigkeiten eine saure Reaction annehmen, in Folge der Bildung »basischer Salze«, die Bengiefser indessen nicht näher untersuchte. Da ich neuerdings ein analoges Verhalten des citronensauren Natriums beobachtet habe, und diese Reactionen für die Theorie der Säuren und besonders für die Basicitätslehre entscheidend sind, hielt ich es für wichtig genug, dieselben neuerdings eingehender zu studiren. Da inzwischen eine Arbeit von Rammelsberg über denselben Gegenstand erschienen ist, werde ich mich hier auf sehr kurze Notizen beschränken.

Als Ausgangspunkt für diese Versuche diente mir in bekannter Weise dargestelltes tetroxyjodsaures Kalium, das sich bei der Analyse als 1metallisches Salz erwies

Substanz	Ka_2SO_4	Proc. Ka
0,5984	0,2347	17,63

Die Formel $Ka(JO_4)$ verlangt 17,03 Proc. Ka.

Vermischt man die heifse wässerige Lösung dieses Salzes mit einer heifsen Lösung von salpetersaurem Barium und erhitzt kurze Zeit, *so entsteht auch nach dem Erkalten kein Niederschlag*, die Flüssigkeit aber reagirt stark sauer. War nicht kurze Zeit erhitzt worden, so kann ein Niederschlag entstehen, weil die Reaction dann nur theilweise eingetreten ist; dadurch erklärt sich der scheinbare Widerspruch meiner Beobachtung mit den Angaben Rammelsberg's und Bengiefser's. Fügt man zu der sauren Lösung eine entsprechende Menge essigsaures Kalium oder Natrium, so entsteht sofort ein völlig amorpher Niederschlag, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Derselbe

1) Annal. d. Pharmacie Bd. 17, S. 254.

wurde abfiltrirt, ausgewaschen und durch Pressen getrocknet. Bei 150° verlor er Nichts an Gewicht.

	Substanz	$BaSO_4$	Proc. Ba
1.	0,5015	0,3288	37,85
2.	0,5821	0,3734	37,71.

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel, dafs dieses Salz identisch ist mit dem von Langlois entdeckten $2BaO, 3HO, JO_7$ [1]) oder $BaH_3(JO_6)$, dessen Formel 37,75 Proc. Ba verlangt, während die von Rammelsberg gegebene unwahrscheinliche Formel

$$Ba_2 J_2 O_9 + 3\tfrac{1}{2} H_2 O$$

37,28 Proc. Ba verlangen würde.

Die Entstehung dieses Salzes, völlig analog der Entstehung des 4metallischen citronsauren Kupfers aus citronsaurem Natrium und schwefelsaurem Kupfer läfst sich durch folgende Formelgleichung darstellen:

$$Ka(JO_4) + Ba(NO_3)_2 + 2H_2O =$$
$$BaH_3(JO_6) + Ka(NO_3) + H(NO_3).$$

Nach dieser Entstehungsweise läfst sich das bimetallische tetroxyjodsaure Barium unmöglich als Anlagerung von BaH_2O_2 an das monometallische Salz betrachten, eine Thatsache, die für die Beurtheilung der Constitution der Tetroxyjodsäure selbst von gröfster Wichtigkeit ist. Das Salz zeigt einige bemerkenswerthe, bisher nirgends erwähnte Eigenschaften. Obwohl es in Wasser keineswegs ganz unlöslich ist, *läfst es sich weder durch kohlensaures noch durch schwefelsaures Kalium und Ammonium zerlegen. Ja man kann es durch Behandeln mit kohlensaurem Ammonium sogar vortrefflich von anhängendem trioxyjodsaurem Salze befreien und auf dieses Verhalten eine vollkommen genaue Trennung der beiden Säuren basiren.*

Von nicht minderer Wichtigkeit ist die Reaction zwischen tetroxyjodsaurem Kalium und salpetersaurem Blei, welche unmittelbar zur Entstehung des von Langlois analysirten 3metallischen Bleisalzes führt, die durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:

1) Alte Atomgewichte.

$$3Pb(NO_3)_2 + 2KaJO_4 + 4H_2O =$$
$$Pb_3H_4(JO_6)_2 + 2Ka(NO_3) + 4H(NO_3).$$

Dieses Bleisalz ist gleichfalls unzersetzbar durch die schwefelsauren und kohlensauren Salze der Alkalien und des Ammoniums.

Man kann zur Darstellung der HJO_4 für viele Zwecke, z. B. zur Darstellung ihrer meist schwer- oder unlöslichen Salze das braune Silbersalz vortheilhafter mit Chlorgas als wie bisher mit HNO_3 zersetzen. Es kann in diesem Falle der HJO_4 etwas $HClO$, $HClO_3$ oder nach dem Abdampfen etwas $HClO_4$ beigemengt seyn, welche Säuren aber mit allen Metallen, Kalium ausgenommen, leicht lösliche Salze bilden und deshalb bei Darstellung der tetroxyjodsauren Salze absolut unschädlich sind. Man gewinnt auf diese Weise die ganze Menge von HJO_4 und nicht blos die Hälfte, wie nach dem älteren Verfahren. Selbstverständlich mufs das Chlor von HCl auf das Sorgfältigste befreit seyn, um eine Zersetzung der HJO_4 durch diese Säure zu verhüten. Die Zersetzung des unter Wasser befindlichen Silbersalzes findet augenblicklich schon in der Kälte statt.

Wendet man Brom anstatt des Chlors zur Zerlegung des tetroxyjodsauren Silbers an, so gelingt dieselbe ebenso leicht, und man kann durch Eindampfen zuerst auf dem Wasserbade und zuletzt im Vacuo bis zur Trockne, *absolut reine* H_5JO_6 *gewinnen*, da die $HBrO_3$ sich dabei völlig zersetzt, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen.

6. Constitution der Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Die Erklärung der Constitution dieser Verbindungen ist auf Grundlage der Atomigkeitslehre schon mehrfach versucht worden, besonders von Wurtz, der eine kettenförmige Verbindung der Sauerstoffatome in denselben annahm, wie nachstehende Beispiele zeigen:

Cl — O — O — O — H (Trioxychlorsäure)
Cl — O — O — O — O — H (Tetroxychlorsäure).

Eine analoge Betrachtungsweise aber ist für die polybasische Tetroxyjodsäure unmöglich, denn ein Blick auf diese Formeln lehrt, dafs in dieser Weise nur einbasische Säuren dargestellt werden können. Es war bei der Aufstellung jener Formeln dieses Moment unbeachtet geblieben, da man gewöhnt war, die polymetallischen Salze der Tetroxyjodsäure und ihr Hydrat H_5JO_6 zu ignoriren, oder wie noch Rammelsberg in seiner neuesten Arbeit über diesen Gegenstand (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin Bd. I, S. 71) dieselben als »nicht normale«, die einmetallischen aber als normal zu bezeichnen. Doch scheint Rammelsberg, indem er von »*verschiedenen Sättigungsstufen*« dieser Säure spricht, ihre Polybasicität im Sinne der alten Säuretheorie erklären zu wollen durch ihr Vermögen sich noch weiter mit verschiedenen Molecülen Wasser oder Metalloxyden verbinden zu können. Obgleich Rammelsberg selbst einige dem Hydrate H_5JO_6 entsprechende Salze entdeckt hat, meint er dennoch, »dafs hier die *concrete* Säure eine ganz andere Beziehung zu den Salzen hat, als die Ueberchlorsäure zu den Hyperchloraten.« Ist doch durch Roscoe's schöne Arbeit bereits ein dreimetallisches Cuprammoniumsalz der Tetroxychlorsäure bekannt geworden:

$$(NH_4)_4\,Cu_4\,(ClO_5)_2,$$

und kennen wir nicht gerade die von der Tetroxyjodsäure noch fehlenden Hydrate von der Tetroxychlorsäure, während umgekehrt die diesen Hydraten entsprechenden Salzreihen fast nur von der ersteren Säure bekannt sind?

Wendet man auf diese Säuren die jetzt allgemein für diese Classe von Verbindungen geltenden Betrachtungsweisen an, so mufs man in denselben ebenso viele Hydroxylatome voraussetzen, als Wasserstoffatome durch Metalle vertretbar sind. Die »*verschiedenen Sättigungsstufen*« aber erscheinen als verschiedene Hydrate derselben ursprünglichen Säure, die eine völlige Analogie mit den verschiedenen Phosphorsäuren zeigen, und deren Zahl auch durch Condensation und Polymerisation vergröfsert wird.

Wir haben demnach die Hydrate

$$H_5 J O_6 \text{ und } H_5 Cl O_6$$ [1])

als die ursprünglichen Säuren zu betrachten; das krystallisirte Hydrat

$$H_3 Cl O_5$$

von dem sich das erwähnte Cuprammoniumsalz ableitet, erscheint dann als erstes Anhydrid, das Hydrat

$$H Cl O_4$$

als ein zweites Anhydrid.

Die Salzreihe von der allgemeinen Formel $M_4 J_2 O_9$ leitet sich von einem unbekannten Hydrate $H_4 J_2 O_9$ ab, das durch Condensation zweier Molecüle der Säure unter Austritt von Wasser entstanden ist:

$$2 H_5 J O_6 - 3 H_2 O = H_4 (J_2 O_9),$$

analog der β Phosphorsäure:

$$2 H_3 P O_4 - H_2 O = H_4 P_2 O_7.$$

Diese Hydrate lassen sich ebenso wenig wie die entsprechenden Salze der Tetroxyjodsäure durch rationelle Formeln darstellen, wenn man nicht, wie dieſs ein Blick auf die Wurtz'schen Formeln zeigt, die *Halogene selbst als mehratomig annimmt.* Zu demselben Schlusse gelangte auch Blomstrand (»Ueber die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte Berzelius', S. 166), und ich glaube, daſs diese Annahme mit Unrecht auf Widerspruch stöſst, und als »willkührlich« bezeichnet wird, da sie doch, wie die ganze Atomigkeitslehre nur ein Ausdruck nicht wegzuleugnender Thatsachen ist [2]).

1) Dieses ist in nicht ganz dieser Formel entsprechendem Zustande von Roscoe dargestellt. Jede andere Formel würde aber zu der von Roscoe gefundenen Zahl noch weniger passen (gefunden 72,3, berechn. 73,63 Proc. Cl). Die Differenz läſst sich leicht durch die Schwierigkeit erklären dieses begierig Wasser anziehende Hydrat völlig frei von Wasser zu erhalten.

2) Auch Schützenberger war schon vor längerer Zeit genöthigt, das Jod dreiatomig anzunehmen, um die Constitution der von ihm entdeckten merkwürdigen Verbindungen dieses Elementes mit Acetyl und seinen Homologen erklären zu können.

Wie wollte man sonst auch in Verbindungen wie AgJ HJ, JCl_3, JCl_4, $BrCl_5$ die einzelnen Atome zusammengehalten denken, als durch die Mehratomigkeit des Jods? Man müfste denn eine Annahme machen, die aber noch viel willkührlicher wäre, nämlich die, dafs einzelne Körper sich nur mit Bruchtheilen ihrer Valenz binden können.

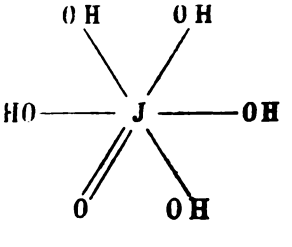
Diese Annahme würde scheinbar erklären, warum gerade die Sauerstoffverbindungen der Halogene so leicht zersetzbar sind, allein sie wird selbst schon durch die Thatsache widerlegt, dafs die höheren Sauerstoffverbindungen am festesten zusammengehalten werden, während sie doch die leichtest zerstörbaren seyn müfsten.

Umgekehrt erklärt die Annahme, dafs die Halogene in ihren niedersten Sauerstoffverbindungen sich in einem wenig gesättigten Zustande befinden, die leichte Zerstörbarkeit dieser Verbindungen durch das Bestreben der Halogene, in gesättigtere Verbindungen überzugehen.

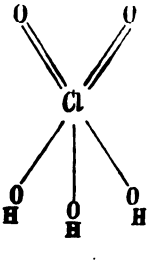
Dieser Annahme steht allerdings noch unerklärt das Verhalten der Halogene in ihren Wasserstoffverbindungen entgegen.

Ich kann daher Blomstrand nur beistimmen, wenn er das Jod in der Tetroxyjodsäure als septaftin annimmt, und auf dieser Annahme basirend, die Formeln dieser Verbindungen in der graphischen Darstellungsweise Kekulé's construirt. Ich erlaube mir solche Formeln in einer Gestalt, die mir leichter erkennbar zu seyn scheint, zum Schlusse dieser Arbeit anzufügen.

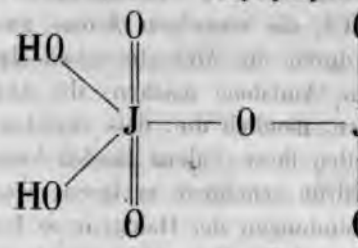
H_5JO_6



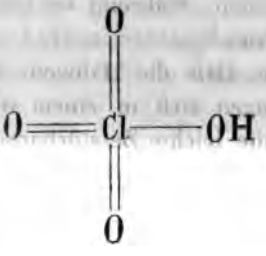
H_3ClO_5



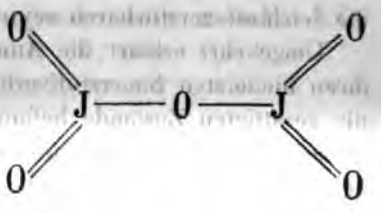
$H_4J_2O_9$



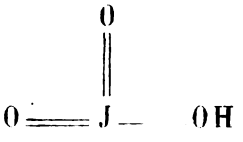
$HClO_4$



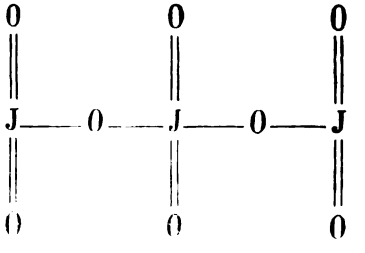
J_2O_5



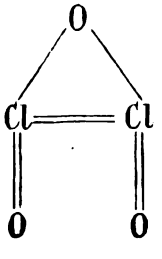
HJO_3



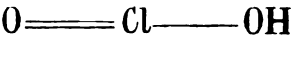
HJ_3O_8

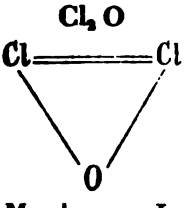


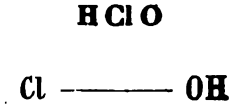
Cl_2O_3



$HClO_2$







Marburg, Juni 1869.

VI. *Ueber eine vergleichbare Spectralscale; von A. Weinhold.*

Die Uebelstände der bei Spectralbeobachtungen meist angewendeten photographirten Scalen — mangelnde Vergleichbarkeit der Angaben verschiedener Apparate untereinander und selbst der Angaben eines und desselben Apparates bei veränderter Stellung des Prisma und das Fehlen einer einfachen Beziehung zwischen den Zahlenwerthen, welche eine Farbe charakterisiren, der Wellenlänge oder der Schwingungszahl des Lichtes einerseits und dem Orte der Farbe auf der Scale andererseits — sind allgemein anerkannt.

Unter gewissen Bedingungen lassen sich die von Wrede beobachteten Interferenzabsorptionsstreifen im Spectrum des von einem dünnen Glimmerblatt reflectirten Lichtes (d. Ann. Bd. XXXIII) zu einer Scale benutzen, welche den Vortheil bietet, dafs ihre Angaben streng vergleichbar sind und an der zugleich die beobachteten Abstände verschiedener Farben fast genau den Differenzen der Schwingungszahlen derselben proportional sind, so dafs sich diese Scale sehr gut an die von Listing (diese Ann. Bd. CXXXI) vorgeschlagene Farbenscale anschliefst.

Ist ein dünnes, planparalleles Blättchen auf beiden Seiten von Luft begränzt, so dafs an der Vorderfläche eine Phasenänderung von 180° eintritt, so erscheinen im Spec-

trum des reflectirten Lichtes dunkle Streifen an der Stelle aller der Farben, welche eine ganze Anzahl von Schwingungen ausführen in der Zeit, um welche ein an der Hinterfläche reflectirter Strahl verzögert wird gegen den an der Vorderfläche reflectirten, mit dem er zur Interferenz gelangt. Wenn diese Verzögerung für alle Farben gleich wäre, so würden diejenigen Farben durch Interferenz ausgelöscht werden, welche in dieser Zeit

$$N,\ N+1,\ N+2,\ N+\ \ldots\ldots$$

Schwingungen ausführen, oder mit anderen Worten: es würden die Absorptionsstreifen im Spectrum einer Reihe von Farben entsprechen, deren Schwingungszahlen eine arithmetische Progression bilden. Eine solche Gleichheit der Verzögerungszeiten findet nun thatsächlich nicht statt; sie läßt sich aber, wie später gezeigt werden soll, sehr annähernd erreichen und soll deshalb vorläufig als vorhanden angenommen werden.

Diese Verzögerungszeiten seyen τ, ferner seyen s, s_1 und s_2 die Ordnungszahlen dreier Absorptionsstreifen, deren Schwingungszahlen N, N_1 und N_2 sind, so ist

$$\tau N - \tau N_1 = s \quad \text{und} \quad \tau N_2 - \tau N_1 = s_2$$

und folglich

$$N_2 = N_1 - \frac{s_2}{s}\,N - N_1 \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

es läßt sich also die Schwingungszahl einer einem Absorptionsstreifen entsprechenden Farbe berechnen, wenn die Schwingungszahlen für zwei benachbarte Farben bekannt sind und in die Streifen sehr nahe beisammen liegen, wenn das vollkommene Blättchen nicht ausreichend dünn ist, so kann man auch für Zwischenstreifen die Schwingungszahlen finden, wenn man für s und s_2 gebrochene Zahlen nimmt. Die Berechnung der Verhältnisse der Schwingungszahlen für diejenigen Fraunhofer'schen Linien, deren Wellenlängen bekannt sind, und die Vergleichung der so erhaltenen Werthe von $\frac{\lambda}{\lambda - \lambda_1}$ mit den aus den Schwarzbeob-

tungen erhaltenen Verhältnissen $\frac{\delta_1}{\delta_2}$ bietet zugleich ein Mittel zu prüfen, wie weit die Annäherung an die angenommene Gleichheit der Verzögerungszeiten practisch möglich ist.

Bezüglich der im Folgenden vorkommenden Zahlenangaben sey bemerkt, dafs die Wellenlängen (λ) in Milliontelmillimetern ausgedrückt sind, wie das zumeist geschieht, als Schwingungszahlen sind aber einfach die Reciproken $\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ genommen, um die Rechnungen zu vereinfachen und um nicht einen Werth für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in die Rechnung aufzunehmen, da die gewöhnlich gebrauchten Werthe (42000 Meilen oder 41600 Meilen) nach den neueren Bestimmungen der Sonnenparallaxe wohl nicht beibehalten werden können. Die vorkommenden Werthe von N gelten also für diejenige Zeit als Einheit, in der das Licht einen Weg von $0^{mm},000001$ zurücklegt; die Schwingungszahlen für die Secunde ergeben sich daraus durch Multiplication mit 301970 Billionen (die Fortpflanzungsgeschwindigkeit zu 40600 Meilen gerechnet).

Ist $a\,b\,c\,d$ (Fig. 1 Taf. III) eine dünne, planparallele Schicht eines einfach lichtbrechenden Mittels, deren Dicke $= \delta$ ist, so durchläuft ein Strahl den Weg efg, der andere, mit dem er interferirt, den Weg hg. Ist i der Einfallswinkel, r der Brechungswinkel und n der Brechungsexponent des ersten Strahles, so ist

$$efg = \frac{2\delta}{\cos r}$$

und, da $\sin i = n \sin r$ ist,

$$efg = \frac{2\delta}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n^2}}}.$$

Ist ferner v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Strahles in Luft, also $\frac{v}{n}$ die in dem brechenden Mittel, so ist

(die Zeit zum Durchlaufen von efg) $= \frac{2\delta n}{v\sqrt{1-\frac{\sin^2 i}{n^2}}}$

Der andere Strahl durchläuft den Weg

$$hg = 2\delta \operatorname{tg} r \sin i = \frac{2\delta \sin^2 i}{n\sqrt{1-\frac{\sin^2 i}{n^2}}}$$

mit der Geschwindigkeit v, folglich ist

(die Zeit zum Durchlaufen von hg) $= \frac{2\delta \sin^2 i}{nv\sqrt{1-\frac{\sin^2 i}{n^2}}}$

und die Verzögerungszeit

$$t = \frac{2\delta}{v}\sqrt{n^2 - \sin^2 i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Das Verhältnifs zweier Werthe t_1 und t_2 für die Brechungsexponenten n_1 und n_2 zweier verschiedenfarbiger Strahlen

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 i}}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2 i}}$$

weicht nun zwar etwas von der Einheit ab, aber bei passend gewölbtem Material des Blättchens nicht bedeutend. Die Abweichung von der Einheit wächst mit dem Winkel i und ist für $i = 90^0$ ein Maximum, trotzdem mufs man den Einfallswinkel möglichst grofs machen, weil bei kleineren Werthen von i das reflectirte Licht nicht intensiv genug ist, um die Anwendung eines stark farbenzerstreuenden Apparates zu gestatten. Für grofse Werthe von i ist auch das Wachsthum von $\frac{t_1}{t_2}$ kleiner als für mittlere Werthe, so dafs man, um möglichst gleiche Lage der Interferenzstreifen zu erhalten, den einmal angenommenen Werth von i weniger genau einzuhalten braucht; wenn der Einfallswinkel nahezu 90^0 beträgt, als wenn er kleiner ist.

Für ein Crownglasblättchen mit den Brechungsexponenten $n_1 = 1{,}55$ (Linie H) und $n_2 = 1{,}53$ (Linie B) erhält man

für	$i = 0^{\circ}$	$\frac{t_1}{t_2} = 1{,}0131$
	10	1,0132
	20	1,0138
	30	1,0146
	40	1,0159
	50	1,0174
	60	1,0192
	70	1,0209
	80	1,0222
	90	1,0227

Es ist noch zu bemerken, dafs die nach Formel (1) berechneten Werthe von N für die mittleren Farben des Spectrums weniger von der Wahrheit abweichen würden, als die obigen Werthe $\frac{t_1}{t_2}$ von der Einheit, weil für die mittleren Theile des Spectrums die Brechungsexponenten weniger verschieden sind. Die Anwendung eines Blättchens von Crownglas, dessen Brechungsexponenten genau bestimmt wären, würde eine Correctionsrechnung und somit eine genaue Ermittelung der Schwingungszahlen für alle Fraunhofer'schen Linien gestatten: dieselbe wäre aber nur mit dem grofsen Kirchhoff-Steinheil'schen Analysator möglich, da ein Blättchen von $0^{mm},5$ Dicke zwischen B und H schon mehr als 1200 Interferenzstreifen geben würde. Für die gewöhnlichen Spectralapparate lassen sich entsprechend dünne Blättchen wohl kaum schleifen. Die durch Aufblasen glühenden Glases bis zum Zerplatzen erhaltenen Blättchen sind sehr dünn, aber nicht eben und gleichmäfsig; anstatt gerader, paralleler Interferenzstreifen geben sie in der Regel gekrümmte und fächerartig divergirende. Aehnlich verhalten sich Häutchen von zähen Flüssigkeiten, die überdiefs wieder zu dünn sind und sich fortwährend verändern. Unter den tesseralen Mineralien ist selbst Steinsalz nicht in so hohem Grade spaltbar, dafs es brauchbare Blättchen lie-

fern könnte, es lassen sich solche nur aus zweiaxigem Glimmer spalten [1]).

Wegen der Doppelbrechung giebt das von einem Glimmerblatte reflectirte Licht im allgemeinen zwei übereinanderfallende Systeme verschieden weit auseinanderstehender Interferenzstreifen, welche sich ihrer Intensität und Lage nach ändern mit der Lage des einfallenden Lichtstrahls gegen die optischen Axen. Der möglichsten Einfachheit wegen wird es sich von vornherein empfehlen, als Reflexionsebene eine durch zwei Elasticitätsaxen gelegte Ebene zu wählen; dadurch erreicht man zugleich den Vortheil, dafs die beiden Streifensysteme möglichst ungleich deutlich werden, so dafs es selbst ohne weitere Hülfsmittel möglich ist, die zu einem Systeme gehörigen Streifen allein ins Auge zu fassen. Wenn der Einfallswinkel ohngefähr 60° beträgt, so ist fast alles reflectirte Licht in der Reflexionsebene polarisirt, man erblickt alsdann nur ein Streifensystem und da das in der Ebene zweier Elasticitätsaxen polarisirte Licht in dieser Ebene den Krystall als ordentlich gebrochenes durchläuft, so könnten für diese Stellung die obigen Formeln für einfach lichtbrechende Substanzen Anwendung finden. Die geringe Intensität des reflectirten Lichtes macht aber, wenigstens für künstliches Licht, die Beobachtungen schwierig und läfst die Wahl eines gröfseren Einfallswinkels räthlich erscheinen. Bei den weiter unten zu beschreibenden Beobachtungen wurde der Einfallswinkel immer zu 85° genommen: dabei ist der gröfste Theil des reflectirten Lichtes rechtwinkelig gegen die Reflexionsebene polarisirt. Um die matten Streifen des zweiten Systems zu beseitigen, läfst man zweckmäfsig das Licht, bevor es auf das Glimmerblatt fällt, durch ein passend gestelltes Nicol'sches Prisma gehen. Als Reflexionsebene wurde immer die Ebene der optischen Axen [2]) gewählt und diese Ebene zugleich in den Haupt-

1) Man erhält denselben in vorzüglicher Schönheit aus der Glimmerwaarenfabrik von Max Raphael in Breslau.

2) Da die Ebene der optischen Axen auf der Spaltungsfläche des Glimmers senkrecht steht, so kann man sie leicht auf folgende Weise be-

schnitt des Prisma gebracht, der auch die Axen des Spaltrohrs und Beobachtungsfernrohres aufnimmt und kurz die Hauptebene des Apparates heifsen mag. Diese Hauptebene war horizontal. die Polarisationsebene des Nicol also vertical.

Um für die angenommene Lage des Glimmerblattes gegen den einfallenden Lichtstrahl die Verzögerungszeit für den vertical polarisirten Theil des Lichtes zu finden, sey (in Fig. 2 Taf. III) die Ebene des Papiers die Reflexionsebene, *a b c d* sey das Glimmerblatt; i, δ, v und t sollen dieselbe Bedeutung haben wie oben, $\frac{v}{m}$ sey die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des vertical polarisirten Strahles in der Richtung *e k*, $\frac{v}{n}$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit desselben in der Richtung *e l*. (*m* ist dann der Brechungsexponent für den Strahl, welcher in der Ebene der Spaltungsflächen

stimmen: Ein Glimmerblatt, dessen Dicke durch einen vorläufigen Versuch als passend erkannt ist, legt man auf den drehbaren, horizontalen, mit einer Kreistheilung versehenen Tisch eines Nörremberg'schen Polarisationsapparates mit gekreuzten Spiegeln und dreht den Tisch einigemal im Kreise herum, indem man immer die Stellungen notirt, bei denen das Glimmerblatt vollkommen dunkel erscheint. Aus den um beziehentlich 0°, 90°, 180° und 270° verminderten Ablesungszahlen nimmt man das Mittel und stellt den Index des Kreises auf die erhaltene Zahl. Dann liegen die optischen Axen in einer der Spiegelpolarisationsebenen. Durch vier kleine, um 90° von einander abstehende, am Rande des Glimmerblattes eingerissene Striche markirt man die Durchschnitte dieser Ebenen mit dem Glimmerblatt. Hierauf nimmt man das Glimmerblatt von dem Tische ab und klemmt es so in ein an einem Ende etwas aufgespaltenes Holzstäbchen, dafs dieses in die verlängerte Verbindungslinie zweier gegenüberstehender, eingerissener Striche fällt und hält nun das Glimmerblatt mittelst des Stäbchens so zwischen die beiden Spiegel, dafs das Stäbchen horizontal ist und mit den beiden Polarisationsebenen des Apparates Winkel von etwa 45° macht Dreht man jetzt das Stäbchen zwischen den Fingern, so erblickt man das Glimmerblatt bei einer Drehung um 360° vier Mal in der Richtung der optischen Axen, also dunkel, wenn das Stäbchen, welches die Drehungsaxe bildet, auf der Ebene dieser Axen senkrecht steht; dagegen zeigt das Blättchen nur verschiedene Farben, wenn die Drehungsaxe in dieser Ebene selbst liegt.

polarisirt, in dieser als ordentlich gebrochener Strahl sich fortpflanzt, und n der Brechungsexponent für den Strahl, welcher in gleicher Weise sich fortpflanzt und polarisirt ist in der Ebene, die auf der Ebene der optischen Axen und auf der Spaltungsrichtung senkrecht ist.) Ferner sey $ek = \alpha$ und $el = \beta$, dann ist

$$eo = \frac{qo}{\sin i} = \frac{\alpha^2}{x}$$

und da $qo = \alpha m$ ist, so ist

$$x = \frac{\alpha \sin i}{m} \text{ und } y = \frac{\beta}{m}\sqrt{m^2 - \sin^2 i}.$$

Ferner ist $hg = eg \sin i$ und da $\frac{eg}{\delta} = \frac{2x}{y}$, so ist

$$hg = \frac{2\delta x \sin i}{y}$$

und folglich

$$\text{(die Zeit zum Durchlaufen von } hg) = \frac{2\delta}{v} \cdot \frac{\alpha \sin^2 i}{\beta\sqrt{m^2 - \sin^2 i}}$$

Die Zeit zum Durchlaufen des Weges ep ist gleich der Zeit zum Durchlaufen des Weges α, also $= \frac{\alpha m}{v}$ und da $\frac{efg}{2(ep)} = \frac{\delta}{y}$, so ist

$$\text{(die Zeit zum Durchlaufen von } efg) = \frac{2\delta}{v} \cdot \frac{\alpha m^2}{\beta\sqrt{m^2 - \sin^2 i}}$$

also $t = \frac{2\delta}{v} \cdot \frac{\alpha}{\beta}\sqrt{m^2 - \sin^2 i}$

oder da $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{n}{m}$

$$t = \frac{2\delta}{v} \cdot \frac{n}{m}\sqrt{m^2 - \sin^2 i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Diese Formel ist der Formel (2) ganz conform und würde für $n = m$ in dieselbe übergehen. Wegen der Beschaffenheit des Glimmers, die das Schleifen von Prismen unmöglich macht, ist eine Bestimmung der verschiedenen Werthe von n und m nicht möglich. Es läfst sich nur angeben, dafs die Brechungsexponenten des Glimmers zwischen denen des Terpenthinöls und des Schwefelkohlenstoffs liegen müssen, denn ein Glimmerblatt zeigt unter Terpenthinöl in allen Lagen nur eine sehr schwache, unter Schwefelkohlen-

stoff bei grofsem Einfallswinkel totale Reflexion. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten können in den verschiedenen Hauptrichtungen nicht sehr verschieden seyn, denn die Abstände der Streifen in den beiden Systemen und bei verschiedener Lage des einfallenden Strahles gegen die optischen Axen sind nur wenig verschieden, so lange der Einfallswinkel derselbe ist. [1])

Damit die Interferenzstreifen scharf und deutlich erscheinen, dürfen nur Strahlen in das Spectroskop gelangen, die von dem Glimmerblatt unter nahezu gleichen Winkeln reflectirt worden sind: deshalb läfst man das Licht, ehe es auf das Glimmerblatt fällt, durch einen Spalt gehen, welcher dem des Spectroskops parallel ist, aber eine beträchtlich gröfsere Breite (etwa $1^{mm},5$) besitzen darf.

Um die Lage dunkler oder heller Spectrallinien nach der Glimmerscale zu bestimmen, erzeugt man natürlich zwei Spectra übereinander. Die Anordnung des Scalenapparates zeigt Fig. 3 Taf. III in der Ansicht von oben und Fig. 4 in der Seitenansicht. An der festen Schneide des Spaltes eines gewöhnlichen Spectroskopes ist ein kleiner Träger befestigt, der ein gleichschenklig rechtwinkliges Prisma P trägt, welches vor der unteren Spalthälfte steht und dazu dient, das zu untersuchende Licht von L her durch totale Reflexion in das Spectroskop gelangen zu lassen. An der unteren Seite des Spaltrohrs ist ein horizontaler Messingstreifen TT' angeschraubt, dessen beide Hälften bei M unter einem Winkel von 170° zusammenstofsen. M ist ein Verticalsäulchen, das mit einem Zapfen in dem Messingstreifen TT' drehbar ist und durch Anziehen der Schraubenmutter S geklemmt werden kann. Dieses Säulchen trägt ein kurzes, horizon-

1) Der Senarmont'sche Wärmeleitungsversuch liefert auf einem durch Spaltung erhaltenen Glimmerblatte als Schmelzungsfigur einen fast vollkommenen Kreis. Auf einem gegen die Spaltungsrichtung stark geneigten Querschnitt entsteht eine ungefähr elliptische Figur, doch könnte daran die mangelnde Continuität der Substanz in der Richtung rechtwinkelig gegen die Spaltrichtung Schuld tragen, welcher die kleine Axe der Ellipse entspricht; bei verschiedenen Versuchen war das Axenverhältnifs schwankend.

tales [1]), cylindrisches, oben geschlitztes Rohr RR', welches nicht ganz bis in die Mitte von M vorgeht. In dieses Rohr pafst ziemlich streng ein zweites, vorn an der Aufsenseite etwas konisch verjüngtes, hinten mit einem geänderten Ansatz versehenes Rohr GG', auf dessen Vorderseite das Glimmerblatt aufgekittet wird. Die Axe dieses Rohres kann mit der des Spaltrohres in einer Ebene oder etwas höher liegen. Bei T' trägt der Messingstreif eine verticale, geschwärzte Blende BB', welche in der Mitte einen verticalen Spalt von $1^{mm},5$ Weite hat. An der nach M gekehrten Seite trägt die Blende ein kurzes, cylindrisches Ansatzrohr zur Aufnahme des Nicols N. Spalt und Nicol müssen so angebracht seyn, dafs das hindurchtretende Lichtbündel den oberen Theil des Spectroskopspaltes bis wenigstens zur Mitte deckt.

Nachdem an einem recht ebenen, gleichmäfsig dicken Glimmerblatt die Ebene der optischen Axen bestimmt ist, bestreicht man den vorderen Rand des Rohres GG', das man etwas erwärmt, mit einer recht dünnen Schicht von dickflüssigem Canadabalsam und setzt dann das Rohr so auf das (horizontal liegende) Glimmerblatt, dafs ein auf der Rückseite von GG' markirter Durchmesser in die Ebene der optischen Axen fällt. Nach dem Erhärten des Balsams drückt man mittelst des Rohres das Glimmerblatt fest auf eine ebene Unterlage von Holz auf und schneidet die vorstehenden Theile dicht am Rande des Rohres mit einem spitzen Messer weg. [2])

Bei L stellt man die gefärbte Flamme eines Bunsenbrenners auf oder leitet durch einen Spiegel von L her Sonnenlicht (je nach der Beschaffenheit des Spectroskops directes, durch Blendgläser geschwächtes oder diffuses) auf das

1) Vielleicht ist es zweckmäfsig, eine Vorrichtung zur Correction der Horizontalität anzubringen, doch ist dieselbe bei guter Ausführung des Apparates zu umgehen.

2) Der hiesige Mechaniker Hr. Lorenz ist gern bereit, übersandte Spectralapparate mit sorgfältig ausgeführten Scalenvorrichtungen zu versehen. — Chemnitz, W.

Prisma *P* und justirt das Spectroskop so, dafs man in der einen (bei astronomischem Beobachtungsfernrohr oberen) Hälfte des Gesichtsfeldes die Spectrallinien deutlich sieht. Dann schiebt man das Rohr *GG'* in sein Tragrohr *TT'* so weit hinein, dafs die Mitte des Glimmerblattes gerade vor das Spaltrohr zu stehen kommt und läfst durch den Spalt in der Blende *BB'* Licht auf die Mitte des Glimmerblattes fallen. Zur Untersuchung des Spectrums der Sonne oder des elektrischen Funkens mufs man auch für die Scale sehr weifses Licht anwenden, also Sonnenlicht oder das Licht einer Kohlenlampe. (Bei nur einiger Vorsicht kann es nicht geschehen, dafs man die im Sonnenspectrum erscheinenden Fraunhofer'schen Linien mit benachbarten Interferenzstreifen verwechselt.) Für die Untersuchung gefärbter Flammen, von deren Spectren der hellere Theil zwischen die Linien *B* und *H* fällt, reicht Lampenlicht zum Scalenspectrum aus, am besten das Licht eines Petroleumschlitzbrenners, den man bei *L'* so aufstellt, dafs die Flamme der Blende *BB'* die schmale Seite zuwendet. Man stellt nun den markirten Durchmesser des Rohres *GG'*, also die Axenebene des Glimmerblattes, horizontal und bringt es durch geringes Verschieben des Rohres *GG'* und Drehen des Säulchens *M* dahin, dafs die Interferenzstreifen recht scharf und deutlich in der zweiten Hälfte (bei astronomischem Beobachtungsfernrohr unteren) des Gesichtsfeldes erscheinen. Bei dieser zweiten Einstellung hat man nur an dem Glimmerblattträger zu stellen und das vorher eingestellte Fernrohr unverrückt zu lassen. Erscheinen die Interferenzstreifen nicht deutlich und rein, so ist das Glimmerblatt uneben; erscheinen sie nicht ihrer ganzen Ausdehnung nach gleichmäfsig, insbesondere in einer gewissen Höhe gabelig in einen anderen Abstand übergehend (wie Fig. 5 Taf. III), so ist es nicht gleichmäfsig dick; in beiden Fällen mufs es verworfen werden. Wenn der ganze Apparat richtig justirt ist, dürfen sich die Linien und Streifen der beiden Systeme nicht gegeneinander oder gegen das Fadenkreuz seitlich verschieben,

wenn man das Ocularrohr des Beobachtungsfernrohres ein wenig auszieht oder einschiebt.

Der zu den folgenden Versuchen benutzte Apparat hat ein Schwefelkohlenstoffprisma von circa 48° brechenden Winkel mit quadratischen Seitenflächen von 41^{mm} Seitenlänge. Dasselbe ist aus zwei Steinheil'schen Planparallelgläsern mit Zuhülfenahme dreier Stücke gewöhnlichen Spiegelglases zusammengekittet. Das Prisma steht auf einem kleinen Tisch, der mittelst eines Schraubenrades langsam um seine verticale Axe gedreht werden kann. Diese Einrichtung war dem Apparate früher gegeben worden, um das Prisma für jede Farbe leicht auf das Minimum der Ablenkung einstellen zu können; sie ist aber auch sehr geeignet, die Interferenzstreifen behufs der Zählung am Fadenkreuz vorbeizuführen. Das Spaltrohr hat eine ebenfalls Steinheil'sche Linse von 34^{mm} Oeffnung und 325^{mm} Brennweite, der Spalt wurde bei den Beobachtungen etwa 0^{mm},03 weit gestellt. Als Beobachtungsfernrohr diente ein Steinheil'sches Ablesefernrohr (No. 62 des Preiscourantes von 1867), das zugleich zu anderen Beobachtungen dient und dessen gröfsere Objectivöffnung bei seiner Verwendung am Spectroskop nicht ausgenutzt wird. Die meist benutzte Vergröfserung war 36, nur für die Linien *A* und *a*, und für den Theil des Spectrums von *G* bis *H* wurde die Vergröfserung 16 angewendet. Der Apparat zeigt mehrere Hundert Fraunhofer'sche Linien und läfst beispielsweise die zwischen den beiden Natronlinien liegende Nickellinie 1005,0 Kirchhoff und die Ungleichheit ihres Abstandes von den beiden Natronlinien im Sonnenspectrum noch deutlich erkennen. Die Leistungsfähigkeit des Apparates reicht gerade aus, um die deutlicher sichtbaren Linien mit den entsprechenden Linien der Kirchhoff'schen Zeichnung zu identificiren.

Es ist an und für sich klar, dafs die mit verschiedenen Glimmerscalen erhaltenen Resultate unter einander vergleichbar seyn müssen, sobald die Lage des Glimmerblattes gegen den Lichtstrahl die einmal angenommene bleibt, da die Ver-

zögerungszeit und mit ihr die auf einen bestimmten Theil des Spectrums fallende Streifenzahl der Dicke des Glimmerblattes direct proportional ist. Dagegen war durch den Versuch festzustellen, wieweit die Annäherung an die für die Ableitung der Formel (1) angenommene Gleichheit der Verzögerungszeiten verschiedenfarbiger Strahlen geht, inwieweit also eine Berechnung von Schwingungszahlen oder Wellenlängen aus Scalenbeobachtungen zulässig ist.

Die für die folgenden Rechnungen benutzten Werthe der Wellenlängen sind die der oben citirten Listing'schen Abhandlung. Der l. c. für die Linie *D* gegebene Werth gilt jedenfalls für die einfach gesehene Linie und ist deshalb für die Mitte der beiden *D*-Linien genommen. Die Werthe für die beiden einzelnen Linien (590,2 für 1002,8 und 589,8 für 1006,8) konnten daraus unbedenklich durch eine auf Formel (1) basirte Interpolation gewonnen werden, weil selbst eine im allgemeinen sehr beträchtliche Abweichung von der Gleichheit der Verzögerungszeiten bei dem geringen Abstande der beiden Linien keinen merklichen Fehler veranlassen kann.

Man könnte gleichzeitig alle bekannten Werthe von λ in die Rechnung einführen, um eine möglichste Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung zu erzielen[1]), die Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate erscheint aber hier unzulässig. Die auftretenden Differenzen sind weniger durch Beobachtungsfehler veranlafst, als durch die Abweichung der der Rechnung zu Grunde liegenden Annahme von der Wirklichkeit, und überdiefs ist den Werthen der Wellenlänge kaum eine gleichmäfsige Sicherheit zuzuschreiben; die an den schwer sichtbaren Enden des Spectrums liegenden Linien sind schwerlich so genau zu messen, als *D*, *E* oder *F* (der Werth von λ für die Linien *a* ist

1) Die in Formel (1) supponirte Proportionalität zwischen der Anzahl der Streifenintervalle und den Differenzen der Schwingungszahlen ist für diesen Zweck bequemer auszudrücken durch $\lambda(a+s)=b$, worin λ und s dieselbe Bedeutung haben, wie oben, und a und b aus den Versuchen abzuleitende Constanten sind.

höchst wahrscheinlich merklich unrichtig, siehe später). Wendet man die Quadratmethode an, so corrigirt man die Werthe für D, E und F zu Gunsten der weniger sicheren Linien, und will man die gewonnen Werthe benutzen, um aus Scalenbeobachtungen Wellenlängen zu berechnen, so werden gerade die im hellsten Theile des Spectrums liegenden Farben merklich fehlerhaft bestimmt werden.

Es schien für den vorliegenden Zweck vortheilhafter, nur zwei möglichst deutlichste Linien zu Ausgangspunkten der Rechnung zu wählen, und um dieselbe nicht zu nahe beisammen zu nehmen, wurden D und F gewählt.

In der folgenden Tabelle giebt die zweite Columne die Orte der Linien auf der Interferenzstreifenscale; als Nullpunkt wurde die höhere der beiden D-Linien (1006,8 Kirchhoff) genommen, die gerade auf die Mitte eines Streifens fiel. Die höhere (brechbarere) Seite des Spectrums ist als positiv, die tiefere als negativ bezeichnet. Die dritte Columne giebt die wirklichen Wellenlängen an, die vierte die aus den Werthen für D und F nach Formel (1) berechneten Wellenlängen, die fünfte die Fehler der so erhaltenen Zahlen. Des Vergleichs wegen sind in der sechsten und siebenten Columne auch die nach der Quadratmethode erhaltenen Zahlen und ihre Fehler gegeben. Ferner enthält die achte Columne die Orte, welche die Linien einnehmen müfsten, wenn das reflectirende Blättchen keine Farbenzerstreuung besäfse, die neunte die Differenzen zwischen VIII und II, die zehnte giebt die Orte der Streifen an für ein $0^{mm},0799$ dickes Blättchen von Fraunhofer'schem Crownglas No. 9 und die elfte die Differenzen zwischen X und II.

	Scale	Wellenlängen					Ideelle Scale	VIII—II	Crown-glasscale	X—II	
		wirkliche	berechnet aus *D* und *F*.	Fehler	Quadratmethode	Fehler					
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
A	−73,0 −71,0	761,5	med.758,9	−2,6	761,2	−0,3	−72,9	−0,9	—	—	0,015
a	−58,0 −57,0	722,2	med.717,3	−4,9	719,5	−2,7	−59,3	−1,8	—	—	0,037
B	−45,4	687,7	686,1	−1,6	689,5	+1,8	−46,1	−0,7	−46,0	−0,6	0,016
C	−32,65	657,0	655,9	−1,0	657,7	+0,7	−33,1	−0,45	−32,3	+0,35	0,015
D	1006,8 0,0	589,6	589,6	0,0	591,0	+1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	—
E	37,9	527,5	527,7	+0,2	528,8	+1,3	38,0	+0,1	38,2	+0,3	0,005
F	68,3	486,7	486,7	0,0	487,6	+0,9	68,3	0,0	68,3	0,0	—
G	117,8 118,4 119,35	431,2	med.430,6	−0,6	431,0	−0,2	118,7	med.+0,2	122,1	med.+3,6	0,011
H	157,0 158,6	397,3	med.395,3	−2,0	395,9	−1,4	156,3	med.−1,5	161,6	med.+3,8	0,022

Für die Linien *A*, *a*, *G* und *H*, welche eine namhafte Breite haben, sind in II die Gränzen angegeben, für *G* aufserdem noch der Ort (118,4) eines besonders hervortretenden, schwarzen Streifens (2851,1 bis 2854,7 Kirchhoff). Die benutzten Klammern haben, wie auch in der folgenden Tabelle immer die Bedeutung: »von — bis«. Columne IX zeigt zunächst, dafs die Orte der Spectrallinien auf der Glimmerscale nicht allzuviel abweichen von den Orten, welche sie bei wirklicher Gleichheit der Verzögerungszeiten einnehmen müfsten, und die Vergleichung mit XI läfst erkennen, dafs die Abweichungen durchschnittlich kleiner sind, als sie bei Anwendung eines Crownglasblättchens seyn würden.

Die Werthe in V und VII zeigen im Allgemeinen, wie das zu erwarten war, ein stetiges Anwachsen mit der Entfernung von den Fundamentallinien *D* und *F*, nur bei *a* ist eine plötzliche, starke Ausweichung. Da man kaum annehmen kann, dafs für das kurze Stück des Spectrums zwischen *A* und *B* die Brechungsexponenten des Glimmers so aufsergewöhnlich sind, dafs sie diese Unregelmäfsigkeit veranlassen, so darf man wohl die Richtigkeit des in Colume III für *a* stehenden Werthes von λ bezweifeln. Sieht man deshalb von der Linie *a* ab, so ergiebt sich der gröfste Fehler der nach Formel (1) berechneten Wellenlängen absolut genommen für *A*, relativ für *H*, wo er 0,0050 des Werthes von λ beträgt, während er bei *A* nur 0,0034 dieses Werthes ist. Bei der Kleinheit dieser Fehler ist vielleicht die Anbringung einer Correctionsrechnung kaum zu empfehlen, um aber eine solche zu versuchen, wurden die Fehler mit den zugehörigen Schwingungszahlen und Wellenlängen verglichen; dabei ergab sich, dafs die Fehler einigermaafsen proportional sind den Differenzen zwischen den Wellenlängen der zugehörigen Linien und der Wellenlänge der nächsten Fundamentallinie. Columne XII giebt die Quotienten an, die man erhält, wenn man die Fehler dividirt durch diese Wellenlängendifferenzen. Die Linien *a* und *E* sind dabei aufser Acht zu lassen, *a* aus dem schon angegebenen

Grunde und *E*, weil zwischen *D* und *F* die Fehler so klein sind, dafs ihre wirkliche Gröfse fast verdeckt wird durch die Ungenauigkeit, welche das Weglassen der zweiten Decimalstelle bedingt. Das Mittel aus den übrigen fünf Werthen der Columne XII ist 0,016, wovon die Werthe für *A*, *B* und *C* von nicht mehr als 0,001, die für *G* und *H* um nicht mehr als 0,006 abweichen.

Zwischen *D* und *F* können die nach Formel (1) gefundenen Werthe ohne Weiteres benutzt werden. Für die unterhalb *D* und oberhalb *F* gelegenen Theile des Spectrums kann man jede Wellenlänge vergröfsern um 0,016 der Differenz zwischen ihr selbst und der Wellenlänge der nächsten Fundamentallinie. Die solchergestalt erhaltenen Werthe sind jedenfalls vom rothen Ende des Spectrums bis etwas über *F* um nicht mehr als ein Fünftel eines Milliontelmillimeters falsch, und auch in dem wenig lichtstarken, violetten Theile wird die Unsicherheit kaum gröfser seyn, als sie bei directer Bestimmung mittelst eines Gitterspectrums ist.

Will man aber die Benutzung des Glimmerspectrums zur Ermittelung der Wellenlänge als eine blofse Annäherung ganz verwerfen, so wird man doch denselben seine Brauchbarkeit als vergleichbare Scale kaum absprechen können. In dieser Hinsicht möchte ich mir folgenden Vorschlag erlauben.

Als Nullpunkt der Zählung nehme man *D* und zwar, wenn der benutzte Apparat die Linie doppelt zeigt, die höhere Linie 1006,8 Kirchhoff. Den Abstand jeder anderen zu bestimmenden Linie gebe man an, verglichen mit dem Abstand der Linie *F*, indem man letzteren gleich 100 setzt. Unter Abstand ist dabei die Anzahl (*s*) der zwischenliegenden Streifenintervalle verstanden. Die von *D* nach dem höheren Ende des Spectrums liegenden Abstände bezeichne man als positiv, die entgegengesetzt liegenden als negativ.

Die folgende Tabelle giebt die auf der Glimmerscale bestimmten Orte einer Anzahl Fraunhofer'scher Linien.

Es enthält Columne I die Bezeichnung nach dem grofsen Kirchhoff'schen Spectralwerke, beziehentlich die Fraunhofer'sche Buchstabenbezeichnung, Columne II den unmittelbar beobachteten Ort, Columne III den nach obigem Vorschlag auf D 1006,8 = 0, F = 100 reducirten Ort, Columne IV die nach Formel (1) berechnete Schwingungszahl und Col. V die daraus berechnete Wellenlänge, der durch ein + Zeichen die entsprechende Correction beigefügt ist.

Bezeichnung nach Kirchhoff und Fraunhofer	Interferenzscale 1006,8 = 0		Berechnet	
	Beobachtet	Reducirt $F = 100$	$n = \frac{1}{\lambda}$	λ
	I.	II	III.	IV.	V.
A	387,5	−73,0	−106,9	0,00131256	761,9+2,8
	406,8	−71,0	−103,95	132315	755,8+2,7
a	499,0	−58,0	− 84,9	139142	718,7+2,1
	507,4	−57,0	− 83,5	139667	715,9+2,0
B	592,7	−45,4	− 66,45	145758	686,1+1,5
C	694,1	−32,65	− 47,8	152454	655,9+1,1
	711,4	−30,7	− 44,95	153478	651,6+1,0
	718,7	−29,7	− 43,5	154003	649,3+1,0
	720,1				
	798,5	−20,8	− 30,45	158676	630,2+0,6
	809,5	−19,7	− 28,85	159254	627,9+0,6
	863,1	−14,1	− 20,65	162195	616,5+0,4
	877,0	−12,8	− 18,75	162877	614,0+0,4
	884,9	−12,1	− 17,7	163245	612,6+0,4
	894,9	−11,2	− 16,4	163718	610,8+0,3
D	1002,8	− 0,3	− 0,45	169441	590,2
	1006,8	0,0	0,0	169599	589,6
	1029,3	1,7	2,5	170492	586,5
	1096,1	7,1	10,4	173327	576,9
	1135,1	10,1	14,8	174903	571,7
	1151,1	11,4	16,7	175585	569,5
	1174,2	13,2	19,5	176531	566,5
	1200,6	15,2	22,25	177581	563,1
	1207,3	15,8	23,15	177896	562,1
	1217,8	16,4	24,0	178211	561,1
	1221,6	16,7	24,45	178369	560,6
	1224,7	17,0	24,9	178526	560,1
	1231,3	17,4	25,5	178736	559,5
	1242,6	18,2	26,65	179156	558,2
	1245,6	18,4	26,95	179261	557,8
	1280,0	21,0	30,75	180627	553,6
	1324,8	24,2	35,45	182307	548,5
	1337,0	25,1	36,75	182780	547,1
	1343,5	25,6	37,5	183042	546,3

Bezeichnung nach Kirchhoff und Fraunhofer	Interferenzscale 1006,8 = 0		Berechnet	
	Beobachtet	Reducirt $F = 100$	$a = \frac{1}{\lambda}$	λ
	1351,1	26,2	38,35	0,00183357	545,4
	1367,0	27,25	39,9	183909	543,7
	1372,6	27,65	40,5	184119	543,1
	1380,5	28,2	41,3	184407	542,3
	1389,4	28,8	42,15	184723	541,4
	1390,9	28,9	42,3	184880	540,9
	1397,5	29,35	42,95	185011	540,5
	1410,5	30,25	44,3	185484	539,1
	1421,5	31,0	45,4	185878	538,0
	1450,8	33,05	48,4	186954	534,9
	1462,8 1463,3	33,9	49,65	187401	533,6
	1466,8	34,2	50,05	187588	533,2
	1473,9	34,7	50,8	187821	532,4
	1487,7	35,7	52,25	188346	530,9
	1491,2 1491,6	35,9	52,55	188451	530,6
	1506,3	36,9	54,05	188976	529,2
	1508,6	37,0	54,15	189029	529,0
	1515,5 1516,5	37,5	54,9	189291	528,3
	1519,0	37,65	55,1	189370	528,1
E	1522,7 1523,9	37,9	55,5	189491	527,7
	1527,7 1528,7	38,15	55,85	189632	527,3
	1569,6	40,5	59,3	190867	523,9
	1577,2	40,9	49,9	191077	523,3
	1601,4	42,15	61,7	191733	521,6
	1622,3 1623,4	43,3	63,4	192337	519,9
b	1634,1	43,9	64,3	192652	519,1
	1648,8	44,7	65,45	193072	517,9
	1655,6	45,0	65,9	193230	517,5
	1662,8	45,35	66,4	193413	517,0
	1689,5 1691,0	46,75	68,45	194149	515,1
	1693,8	47,0	68,8	194280	514,7
	1696,5 1697,0	47,15	69,05	194359	514,5
	1701,8	47,4	69,4	194490	514,2
	1733,6	49,1	71,9	195383	511,8
	1737,7	49,3	72,2	195488	511,5
	1750,7	49,95	73,15	195829	510,6
	1752,8	50,1	73,35	195908	510,4
	1776,5 1778,5	51,4	75,25	196590	508,7

Bezeichnung nach Kirchhoff und Fraunhofer	Interferenzscale 1006,8 = 0		Berechnet	
	Beobachtet	Reducirt $F = 100$	$n = \frac{1}{\lambda}$	λ
1787,7	51,9	76,0	0,00196853	508,0
1788,7				
1799,0	52,5	76,9	197168	507,2
1818,7	53,5	78,35	197693	505,8
1821,4	53,75	78,7	197824	505,5
1833,4	54,2	79,35	198061	504,9
1834,3				
1841,0	54,7	80,1	198323	504,2
1842,2				
1854,9	55,3	80,95	198638	503,4
1867,1	56,0	82,0	199006	502,5
1885,8	56,95	83,4	199505	501,2
1886,4				
1908,5	58,1	85,05	200109	499,7
1919,8	58,7	85,95	200424	498,9
1923,5	58,8	86,05	200476	498,8
1960,8	60,75	88,95	201500	496,3
1961,2				
1982,8	62,2	91,05	202262	494,4
1985,8	62,3	91,2	202314	494,3
1989,5	62,6	91,65	202472	493,9
1990,4				
2005,2	63,7	93,25	203049	492,5
2041,3	65,95	96,55	204231	489,6
2058,0	67,0	98,1	204782	488,3
2066,2	67,6	99,0	205097	487,6
2067,1				
F 2080,0	68,3	100,0	205465	486,7
2121,9	71,4	104,55	207093	482,9 + 0,1
2163,7	74,6	109,2	208773	479,0 + 0,1
2164,0				
2167,5	74,9	109,65	208931	478,6 + 0,1
2222,3	78,85	115,45	211005	473,9 + 0,2
2233,7	79,7	116,7	211451	472,9 + 0,2
2249,7	80,8	118,3	212029	471,6 + 0,2
2264,3	81,8	119,75	212554	470,5 + 0,3
2308,2	84,8	124,15	214130	467,0 + 0,3
2310,4	84,95	124,4	214208	466,8 + 0,3
2325,3	86,1	126,05	214812	465,5 + 0,3
2333,0	86,6	126,8	215075	465,0 + 0,3
2336,8	86,8	127,1	215180	464,7 + 0,4
2346,7	87,6	128,55	215705	463,6 + 0,4
2347,3				
2379,0	89,8	131,5	216755	461,4 + 0,4
2381,6	89,95	131,7	216834	461,2 + 0,4
2395,8	90,9	133,1	217333	460,1 + 0,4
2397,4				

Bezeichnung nach Kirchhoff und Fraunhofer	Interferenzscale 1006,8 = 0		Berechnet	
	Beobachtet	Reducirt $F = 100$	$n = \frac{1}{\lambda}$	λ
2406,6	91,7	134,25	0,00217753	559,2 + 0,4
2416,0 / 2416,3	92,2	135,0	218015	458,7 + 0,4
2422,3	92,7	135,75	218278	458,1 + 0,5
2435,5	93,6	137,05	218751	457,1 + 0,5
2467,6	95,65	140,05	219827	454,9 + 0,5
2486,6 / 2500,3	96,9 / 97,9	141,85 / 143,35	220484 / 221009	453,5 + 0,5 / 452,5 + 0,5
2565,0	102,0	149,35	223162	448,2 + 0,6
2599,7	104,0	152,25	224212	446,0 + 0,7
2606,6	104,6	153,15	224527	445,4 + 0,7
2646,2	107,0	156,65	225787	442,9 + 0,7
2670,0	108,6	159,0	226627	441,3 + 0,7
2686,4	109,6	160,45	227153	440,2 + 0,7
2720,8 / 2721,6	111,7	163,55	228255	438,1 + 0,8
2775,7	114,9	168,25	229936	434,9 + 0,8
2795,7 / 2796,7	116,0	169,85	230513	433,8 + 0,8
2821,6 / 2822,3	117,7	172,35	231406	432,1 + 0,9
2841,4	118,8	173,95	231984	431,1 + 0,9
G 2854,1 / 2854,7	119,5	174,95	232351	430,4 + 0,9
2869,7	120,3	176,15	232771	429,6 + 0,9
—	123,4	180,65	234399	426,6 + 1,0
—	124,6	182,45	235029	425,5 + 1,0
—	125,7	184,05	235607	424,4 + 1,0
—	128,1	187,55	236867	422,2 + 1,0
—	128,2	187,7	236920	422,1 + 1,0
—	137,4	201,3	241804	413,6 + 1,2
—	142,2	208,2	244272	409,4 + 1,2
—	142,4	208,5	244377	409,2 + 1,2
—	145,9	213,6	246215	406,1 + 1,3
—	146,9	215,1	246740	405,3 + 1,3
—	149,0	218,15	247842	403,5 + 1,3
H —	158,0	231,35	252569	395,9 + 1,5
—	159,5	233,55	253356	394,7 + 1,5

Da die Zahlen der Columne II nur Zwanzigstel, meist nur Zehntel geben, so sind auch die der Columne III nicht weiter, als bis auf Zwanzigstel angegeben. Die Zahlen in Columne IV und V sind natürlich aus den unmittelbar gefundenen Zahlen der Columne II berechnet. Aufgeführt sind so viel Linien, als mit der Kirchhoff'schen Spectral-

zeichnung verglichen werden mufsten, um die Identität derselben feststellen zu können. Da sich nämlich das Aussehen der Liniengruppen mit der gröfseren oder kleineren Dispersion des Apparates wesentlich ändert, so ist die Aufsuchung einzelner Linien keineswegs leicht und läfst sich zumal von der Mitte des Gelb bis zum Cyan (einschliefslich) nur ausführen, wenn man von einer deutlich erkennbaren Linie $\left(\text{z. B. } \left\{\begin{smallmatrix}1462{,}8\\1463{,}3\end{smallmatrix}\right., E, b, \left\{\begin{smallmatrix}1960{,}8\\1961{,}2\end{smallmatrix}\right., F\right)$ aus in kleinen Abständen fortgehend Linie für Linie vergleicht. Besonders ist bei Apparaten von kleinerer Dispersion nicht leicht zu erkennen, ob die gröfsere Deutlichkeit einer Linie durch etwas gröfsere Breite oder durch stärkere Dunkelheit veranlafst sey. In Fig. 6 Taf. III sind die Orte der beobachteten Linien eingetragen, bei Linien von besonderer Dunkelheit oder Breite sind auch diese Eigenschaften etwas angedeutet. In der Zeichnung sind aufser der Interferenzscale und der Buchstabenbezeichnung noch die Mitten und Gränzen der Farben nach der Listing'schen Scale [1]) und die Hunderte der Kirchhoff'schen Millimeterscale angegeben.

Diese Zeichnung kann vielleicht dienen, um die Linien, welche man mit gewöhnlichen Spectroskopen, wie sie in Laboratorien üblich sind, wahrnimmt, mit den entsprechenden Linien oder Gruppen zu identificiren; bei directer Vergleichung mit diesem grofsen Werthe sind kaum mehr, als

1) Die meist als gelb bezeichneten Natronlinien fallen nach dieser Scale ins Orange. Dafs sie in der That orange sind, sieht man, wenn man die Stelle der *D*-Linien im Sonnenspectrum oder eine Natronflamme im Tageslichte betrachtet; bei künstlichem Lichte erscheint die Natronflamme durch den Contrast fast schwefelgelb. Wie sehr der Contrast die Farbeneindrücke beeinflufst, zeigt sich recht deutlich, wenn man den zwischen einer natronhaltigen Lithionlösung und einer Platinelektrode überspringenden Inductorfunken spectroskopirt. Die orange Linie βLi erscheint fast gelb, wenn sie in einem kleinen Gesichtsfelde mit αLi, dagegen roth, fast purpurn, wenn sie mit αNa zusammen gesehen wird. Verdunkelt man plötzlich eine Hälfte eines Sonnenspectrums, indem man den Spalt halb verdeckt, so erblickt man an dieser Stelle ein schön complementares Spectrum.

die mit Buchstaben bezeichneten Linien aufzufinden, wenn der benutzte Apparat nicht wenigstens etliche Hundert Linien zeigt.

Chemnitz, im Juli 1869.

V. *Versuche über Siedverzüge; von G. Krebs.*

Dritter Aufsatz.

Nach den neueren Ansichten sind die Ursachen der Dampfkesselexplosionen sehr häufig in Siedverzügen zu suchen, welche durch plötzliche, oder allmählige Druckverminderung entstanden sind.

Donny [1]) und noch früher Henson [2]) hatten, nachdem es ihnen gelungen, Wasser in geschlossenen Röhren weit über den Punkt zu erhitzen, bei welchem es nach dem Dalton'schen Gesetze hätte sieden müssen, zuerst auf die Möglichkeit von Explosionen in Folge von Siedverzügen hingewiesen: sie hatten die heftigen Wirkungen beobachtet, welche Wasser, wenn es im Zustand eines Siedverzugs in plötzliches Sieden geräth, hervorzubringen im Stande ist.

Dufour [3]) hat durch seine trefflichen Versuche dieser Theorie neue Stützpunkte verliehen. Er hat hauptsächlich die Siedverzüge studirt, welche durch allmählige Verminderung des Drucks bei gleichbleibender Temperatur entstehen; er vermindert den Druck, welcher auf erhitztem Wasser lastet, mit Hülfe der Luftpumpe, weit unter den Grad, bei welchem es nach dem Dalton'schen Gesetze eigentlich sie-

1) *Sur la cohésion des liquides et sur leur adhérence aux corps solides. Ann. de chim. et de phys. Sér. III, t. XVI, p.* 167, *ann.* 1846.

2) *Mechanics Magazine Vol.* 36, *p.* 277, *ann.* 1842.

3) Ueber das Sieden des Wassers und über eine wahrscheinliche Ursache des Explodirens der Dampfkessel. Pogg. Ann. Bd. CXXIV, S. 305 (1865).

den müfste, ohne dafs es aus Sieden geräth und führt nun die Ursachen auf, durch welche solches Wasser in plötzliches explosives Sieden gerathen kann. Diese Ursachen sind nach Dufour's Untersuchungen gleich den meinigen: plötzliche Erschütterung, Einleiten von Gas, plötzliche Druckverminderung, Erhitzung.

Dufour macht in seiner Abhandlung auf einen Ausspruch von Arago [1]) aufmerksam, wonach ein Kessel vorzugsweise dann explodirt, wenn er einige Zeit aufser Betrieb gesetzt worden und wieder in Gang gebracht wird. Nachdem Arago verschiedene Kesselexplosionen beschrieben, fährt er fort: »*Maintenant nous allons entrer dans une série de faits beaucoup moins simples. Plusieurs même, je l'avouerai sans détour, ont une apparance paradoxale qui, au premier abord inspire des doutes: mais les exemples sont nombreux et les autorités irrécusables*«.

Dufour erklärt diese Explosionen; er zeigt, dafs beim ruhigen Stehen eines soeben noch im Betrieb gewesenen Kessels der Dampf im oberen Raum desselben sich allmählig condensire; dafs das Wasser zwar noch eine Zeitlang fortkoche, allmählig aber zur Ruhe komme, trotzdem es bei dem immer geringer werdenden Drucke eigentlich weiter kochen müfste. Auf diese Art erlangt das Wasser oft einen beträchtlichen Siedverzug und wenn nun irgend eine Erschütterung entsteht, wenn ein Wagen vorbeifährt, oder der Kessel wieder in Betrieb gesetzt wird, so fängt das Wasser plötzlich mit seinem Ueberschufs an Hitze über dem herrschenden Dampfdruck explosiv zu sieden an. Uebrigens scheint es nach den von mir angestellten Versuchen, als ob ein anderer Umstand nicht minder wirksam sey, nämlich *Erhitzung*. Wenn, nachdem ein Kessel in Ruhe gestanden und ein beträchtlicher Siedverzug sich gebildet hat, das Feuer wieder angefacht wird, so entsteht durch die an den Kessel schlagende Flamme noch sicherer eine Explosion, als durch Erschütterung.

1) *Sur les explosions des machines à vapeurs. Annuaire pour l'an* 1830; *p.* 145.

Dafs in der That durch ruhiges Stehenlassen eines Kessels Siedverzüge oft von beträchtlicher Gröfse entstehen können, geht unzweifelhaft aus den Versuchen hervor, welche der Verf. dieses Aufsatzes mit Hülfe eines Apparates angestellt, den er bereits in einer früheren Abhandlung beschrieben [1]). Zwei Kochflaschen *A* und *B* (Fig. 7 Taf. II) sind durch eine Glasröhre verbunden, welche am unteren Ende des Gummistopfens in *A* beginnend bis beinahe auf den Boden der Kochflasche *B* reicht. Von *B* aus pafst eine zweite Röhre, welche vertical abwärts gebogen und etwa 3 Fufs lang ist.

Da Siedverzüge vorzüglich nur in reinen, blasen- und knotenfreien böhmischen Gläsern und in reinem Wasser, in dem keine fremden Körper schwimmen, entstehen, wie schon Marcet [2]) bemerkt hat, so mufs hierauf bei der Wahl der Kochflasche *A* und des einzufüllenden Wassers besondere Rücksicht genommen werden. Da ferner eine gröfsere Quantität Wasser selbstverständlich bessere Effecte giebt, als eine geringere, so wird man die Kochflasche *A* nicht unter 1 Litre Gehalt wählen. Sie wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgespült und mit destillirtem, oder mit Brunnenwasser gefüllt. Das destillirte Wasser eignet sich zu Siedverzügen bekanntlich am Besten, namentlich wenn ihm einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden sind; nur mufs man darauf gefafst seyn, dafs wenn es sehr oft ausgekocht worden und die Kochflasche vorzüglich ist, die stärkste plötzliche Druckverminderung mitunter kein Aufkochen mehr hervorbringt, selbst wenn das Wasser noch über 80° Wärme hätte.

Was nun die Kochflasche *B* betrifft, so wird man sie auch nicht unter $\frac{3}{4}$ bis 1 Litre Gehalt wählen, denn soll sie (durch Aufgiefsen von Eiswasser) zu einem leeren Raume

1) Versuche über Siedverzüge. Zweiter Aufsatz. Pogg. Ann. Bd. CXXXVI S. 144 (1869).

2) *Recherches sur certaines circonstances qui influent sur la température de l'ébullition des liquides. Bibl. univ. t. XXXIII, p.* 388, *ann.* 1842.

werden, so ist es offenbar vortheilhaft, wenn dieser möglichst grofs ist. Nimmt man freilich *B* zu grofs, so kann das Eis nicht rasch genug durchwirken.

Kocht man das Wasser in *A* bis der Dampf am Ende der Röhre *R* hervorkommt, stellt dann ein Gefäfs *F* mit ausgekochtem Quecksilber unter und entfernt die Flamme unter *A*, so condensirt sich der Dampf in dem Apparat und das Wasser in *A* kocht noch einige Zeit fort. Aber es tritt nicht selten ein, dafs das Wasser in *A* bereits zu kochen aufhört, wenn es noch über 80° Wärme hat, trotzdem dafs sich der Dampfdruck unaufhörlich vermindert und das Quecksilber in *R* über 20″ steigt. Man kann nun das Wasser in *A* dadurch in heftiges Sieden bringen, dafs man in die Schale *G*, in welcher die Kochflasche *B* steht, plötzlich Eiswasser gieſst.

Aber auch ohne diefs kann von selbst ein so heftiges Aufkochen eintreten, dafs der Apparat zertrümmert wird. wie ich wiederholt beobachtet habe.

Ehe ich indessen diese Vorfälle genauer beschreibe, will ich noch über den schon in meinem zweiten Aufsatze angegebenen Versuch, durch plötzliches Zugieſsen von Eis in *G* eine Explosion hervorzurufen, einige Bemerkungen machen.

Vor Allem mufs ich zu dem früher Mitgetheilten ergänzend hinzufügen, dafs eine wirkliche Explosion, welche ein Zertrümmern des Apparates im Gefolge hat, viel leichter im hohen Sommer als im Winter eintritt. Ein heftiges Aufkochen freilich tritt immer ein, es sey denn, dafs die Kochflasche *A* stark angesäuertes destillirtes Wasser enthält, das schon öfter ausgekocht worden. Nimmt man aber Brunnenwasser, das höchstens zweimal gekocht worden, so hat man ein Ruhigbleiben des Wasser in *A* bei so starker Druckverminderung nicht zu befürchten.

Dafs eine wirkliche Explosion im Sommer viel leichter beim Zugieſsen von Eis eintritt als im Winter, ist leicht erklärlich. Bei sehr hoher äufserer Temperatur, wenn gar die Sonne direct auf den Apparat scheint, kühlt sich der Dampf in dem Apparat nur langsam ab; die Spannkraft des

Dampfes bleibt höher und verhindert das lange Nachkochen des Wassers in *A*. Bei allmähliger Condensation kommt das Wasser leichter aus dem Kochen und ist es einmal für kurze Zeit ruhig geworden, so bleibt es oft in diesem Zustand, trotzdem dafs der Druck beständig abnimmt. Ich habe Wasser schon nahe an 90° C. zur Ruhe kommen sehen. Hat nun der Dampf, wie diefs im Sommer der Fall ist, noch eine ziemlich hohe Spannkraft, nachdem das Wasser in *A* zur Ruhe gekommen, und gieſst man Eis in *G*, so wird eine bedeutende Druckverminderung hervorgerufen und da aufserdem das Wasser noch sehr heifs ist, so erfolgt leicht eine Explosion.

Anders ist es im Winter: der Dampf condensirt sich rascher, das Wasser kocht länger nach und kommt gewöhnlich erst zwischen 75° und 65° C. zur Ruhe. Beim Eingiefsen von Eis wird eine geringere Druckverminderung erzeugt; aufserdem ist das Wasser nicht mehr sehr heifs, es entsteht zwar noch ein heftiges Aufkochen, aber seltener eine Explosion. Um mich genauer hievon zu überzeugen, habe ich den Versuch im verflossenen Januar und Februar öfter in einem ungeheizten Zimmer angestellt und keine Explosion mehr zu Wege gebracht.

Doch ist es möglich, die Wahrscheinlichkeit einer wirklichen Explosion auch im Winter zu erhöhen, wenn man, nachdem der Apparat der Abkühlung überlassen worden, die Kochflasche *B* gelinde erhitzt. Obwohl ich nun auf diese Art wiederholt Explosionen hervorgerufen habe, so kann ich doch nicht behaupten, dafs man auf das Gelingen des Versuchs mit einiger Sicherheit rechnen könne.

Auch noch auf eine andere, freilich etwas complicirte Art kann man das rasche Condensiren des Dampfes bei geringerer äufserer Temperatur verhüten und recht gute Erfolge erzielen. Den betreffenden Apparat zeigt Fig. 8 Taf. III. Die Kochflasche *B* ist hier verkehrt, mit dem Hals nach unten gestellt. Ein cylindrisches Blechgefäfs *M*, mit einem ringförmigen Mantel von 3 Centim. Weite umgeben, verengt sich nach unten; über diese Verengung wird ein kur-

zer Gummischlauch gezogen; sprengt man nun den Rand am Halse der Kochflasche *B* ab, so kann man ihn durch den Gummischlauch stecken, so dafs sich die Kochflasche ganz innerhalb des Blechgefäfses *M* befindet. Dasselbe hat drei Füfse, welche auf einem verschiebbaren Gestell aufstehen.

Mit der verkehrten Stellung der Kochflasche *B* hatte ich eine besondere Absicht verbunden. Steht die Kochflasche wie in Fig. 7, so sammelt sich Wasser in derselben an und dieses kommt, wenn Eis aufgegossen wird, ins Sieden, wodurch offenbar dem Entstehen einer Explosion entgegengewirkt wird. Bei der umgekehrten Stellung aber kann das Wasser abfliefsen; es sammelt sich in der Kochflasche *C*.

Sobald das Wasser in *A* kocht und der Dampf durch die Röhre *R* entweicht, wird das Quecksilbergefäfs *D* untergestellt und die Lampe unter *A* entfernt. Zugleich wird kochendes Wasser in den ringförmigen Mantel des Blechgefäfses *M* gegossen und dadurch die Condensation in *B* verzögert. Vortheilhaft ist es das Blechgefäfs mit einem Deckel zu bedecken. Hat schliefslich das Kochen in *A* schon einige Minuten aufgehört, was natürlich rascher eintritt, als ohne Erwärmung der Kochflasche *B*, so wird der Deckel abgenommen und Eiswasser auf *B* gegossen — es erfolgt entweder blos ein heftiges Sieden, oder und zwar ziemlich häufig, eine Explosion, bei welcher *B* zertrümmert wird. Es ist auch schon vorgekommen, dafs das Wasser in *B* zuerst blos heftig aufkochte und dann erst in explosives Sieden gerieth.

Ich will nunmehr die Fälle beschreiben, wo eine Explosion von selbst erfolgte. Bei allen Versuchen war Brunnenwasser, mit einigen Tropfen Schwefelsäure zersetzt, angewandt und bei den drei ersten Versuchen der Apparat Fig. 7 Taf. III benutzt worden.

1) Die Kochflasche *A* hielt $\frac{3}{4}$ Litre und ebenso die Kochflasche *B*. Nachdem der Apparat einige Zeit der Abkühlung überlassen worden war, kochte das Wasser in *A* nur noch in Intervallen zischend auf und plötzlich sprang die

Kochflasche *B* in Stücke. Das Wasser in *A* hatte kurz vorher noch 74° C. gezeigt.

2) Die Kochflasche *A* hielt 2 Liter, *B* $\frac{3}{4}$ Litre. Nachdem die Temperatur des Wassers in *A* auf 81° C. gesunken war, wobei es ebenfalls in Intervallen zischend aufkochte, sprang die etwas dünnwandige Kochflasche *A*.

3) Die Kochflasche *A* hielt $\frac{3}{4}$ Litre, ebenso *B*. Das Wasser war noch lebhaft im Nachkochen begriffen, als *A* plötzlich sprang. Die Temperatur ist nicht beobachtet worden.

Bei den folgenden Versuchen hatte ich einen etwas anders construirten Apparat (Fig. 9 Taf. III) angewandt. Die Kochflasche *B* stand verkehrt (mit dem Hals nach unten) und war durch ein Messingrohr *r* mit einem überall geschlossenen cylindrischen Blechgefäfs *C* in Verbindung. Aufserdem war *C* von einem konischen Blechmantel *M* umgeben. Im Rohre *r* war ein Hahn *m*; ferner war an dem Blechgefäfs *C* unten am Boden ein Rohr mit einem Hahn *n* angebracht und ebenso am Mantel *M* ein Rohr mit einem Hahn *s*. Das cylindrische Blechgefäfs *C* hatte 18 Centim. Höhe und 9 Centim. Durchmesser. Mit Hülfe dieses Apparates war es möglich, zunächst in *C* einen vollkommen leeren Raum herzustellen und dann durch Oeffnung des Hahnes *m* eine starke Druckverminderung in *A* und *B* hervorzubringen. Zu dem Zweck wurde das Wasser in *A* durch mehrere Gasbrenner zum Sieden gebracht, während die Hähne *m* und *n* offen waren. Wenn nun der Dampf reichlich aus der Röhre des Blechcylinders entströmte, wurde *n* geschlossen und das Feuer unter *A* entfernt. Hatte nach längerer Zeit das Nachkochen in *A* aufgehört, so wurde *m* geschlossen und Eiswasser in den Mantel bei geschlossenem Hahn *s* gegossen. Wenn man annehmen konnte, dafs der Dampf in *C* vollständig condensirt war, wurde *m* geöffnet. Indessen glaube ich behaupten zu können, dafs die Erfolge nicht schlechter waren, wenn man *m* offen liefs und Eiswasser in *M* gofs; ja es scheint sogar, als ob eine mehr all-

mählige Abkühlung dem Entstehen einer Explosion günstiger sey.

Einerlei nun, ob man den Versuch auf die eine, oder die andere Art anstellte: es entstand meist ein heftiges Aufkochen in *A*, seltener eine Explosion und im letzteren Fall sprang gewöhnlich die Kochflasche *A*, nur zweimal die Kochflasche *B*. Mehrmals konnte ein Sprengen von *A* schon durch Eingiefsen von kaltem Brunnenwasser in *M* hervorgebracht werden.

4) Den eben beschriebenen Apparat hatte ich einmal vor dem Beginn des Unterrichts in Gang gesetzt, gehofft noch soviel Zeit zu haben, um einen Versuch machen zu können. (Die Kohhflasche *A* hielt 2 Litre, *B* $\frac{3}{4}$ Litre.) Als aber der Unterricht begann, war ich erst so weit, dafs das Wasser in *A* ins Kochen gekommen war. Ich schlofs nun den Hahn *n* und überliefs den Apparat sich selbst. Nach einer guten halben Stunde — ich dachte gar nicht mehr an den Apparat — sprang plötzlich unter heftigem Knall die Kochflasche *B* in Splitter. Das Wasser in *A* hatte nach der Explosion noch 56° C.

5) Statt der Kochflasche *B* war ein dünnwandiges Kölbchen, aus einem sehr weiten Reagensglas gefertigt, eingesetzt worden. Die Kochflasche *A* hielt 3 Litre und auf das Wasser in *A* war eine linienhohe Schicht Olivenöl gegossen worden. Nachdem der Apparat der Abkühlung überlassen worden, kochte das Wasser in *A* in Intervallen sehr stürmisch auf und plötzlich sprang die Kochflasche *A*.

Ich führe nun noch einige Versuche auf, welche ebenfalls nicht uninteressant seyn dürften.

6) Der Apparat war gerade so, wie in 5, nur dafs auf das Wasser kein Oel gegossen war. Während das Wasser in *A* noch lebhaft nachkochte, wurde (bei offenem Hahn *m*) auf den Deckel des Metallcylinders *M* ein Stück Eis gelegt; kurz darauf entstand ein zischendes Kochen, das Kölbchen wurde durchgeblasen.

7) Zu dem nun folgenden Versuch war wieder der Apparat Fig. 7 verwandt worden. *A* und *B* hatten $\frac{3}{4}$ Litre

Gehalt. Die Kochflasche *B* war während des Nachkochens des Wassers in *A* gelinde erhitzt worden. Nachdem das Wasser in *A* bei 82° C. zu kochen aufgehört, wurde *B* in einem hohen irdenen Topf gestellt und Eiswasser aufgegossen, *B* sprang, wie öfter bei dieser Verfahrungsart, in feine Splitter. Als ich nun aber sogleich danach denselben Versuch wiederholen wollte, mifslang derselbe; das Wasser in *A* kam blos in stürmisches Sieden: ebenso das wenige Wasser in *B*. Ich nahm nun den Topf mit dem Eiswasser weg, das Wasser in *A* hörte auf zu sieden, aber in *B* kochte es noch länger fort. Während ich nun mit Jemand, der bei den Versuchen zugegen war, über die Launenhaftigkeit des Wassers sprach, beruhigte sich schliefslich das Wasser in *B* und plötzlich erfolgte ein heftiger Knall — *B* sprang in Stücke.

8) Ein anderes Mal, als ebenfalls beim Aufgiefsen von Eiswasser keine Explosion, sondern nur ein heftiges Sieden erfolgt war, wurde der Topf mit dem Eiswasser entfernt; das Wasser in *B* kochte heftig; abermals in das Eiswasser gestellt, erfolgte eine so heftige Explosion, dafs ein Stück aus dem Topf herausgeschlagen wurde.

9) Nachdem Eiswasser aufgegossen und keine Explosion erfolgt war, sondern nur ein heftiges Kochen, wurde rasch eine Gaslampe unter *A* gestellt; die Explosion, welche alsbald eintrat, war so heftig, dafs der Topf in Stücke sprang.

10) Auch noch auf folgende Art kann man Explosionen mit Hülfe des Apparates Fig. 7 Taf. III erzielen: Nachdem man den Apparat der Abkühlung überlassen und das Wasser in *B* zu kochen aufgehört hat, legt man in die Schale *G* nach und nach einige Eisstücke. Dabei können nun drei Fälle eintreten 1) es entsteht ein stürmisches Kochen; 2) es entsteht eine Explosion; 3) das Wasser in *A* bleibt ruhig. Stellt man im letzteren Fall, nachdem das Quecksilber in der Röhre *R* fast bis 28″ gestiegen, eine Gaslampe unter *A*, so erfolgt nicht selten eine Explosion, bei der gewöhnlich *A* springt.

11) Man nimmt als Kochflasche *B* eine sehr reine, bla-

senfreie, spült sie mit angesäuertem Wasser aus und gießt ein Paar Tropfen Schwefelsäure ein. Setzt man nun den Apparat zusammen und kocht das Wasser in *A* so lange, bis sich eine mehrere linienhohe Wasserschicht in *B* angesammelt hat, *welche nun in hohem Grade luftfrei ist*, so kann man, wenn auch nicht mit Sicherheit, eine Explosion auf folgende Art hervorrufen. Nachdem sich das Wasser in *A* so weit abgekühlt, daſs es zur Ruhe gekommen, erhitzt man *B*, indem man mit der Gaslampe unter ihr hin- und herfährt. Das Wasser in *B* kocht, vornehmlich an der Oberfläche, und das Quecksilber fällt. Steht es nur noch etwa 5", so läſst man erkalten, bis es wieder nahe an 20" steht. Stellt man nun eine Gaslampe unter *B*, so explodirt dieselbe mitunter und zwar ziemlich heftig.

Ich will nun noch die Bemerkung hinzufügen, daſs heftiges Aufkochen und explosives Sieden zwei sehr deutlich von einander verschiedene Dinge sind. Selbst das dünnwändigste Kölbchen springt nicht, wenn das Wasser in dicken Blasen aufkocht und noch so gewaltige Wellen schlägt. Das explosive Sieden dagegen erfolgt äuſserlich viel ruhiger und so schnell, daſs man es kaum beobachten kann. Ich gestehe, in mindestens in der Hälfte der Fälle, wo Explosionen eintraten, nur ein Zischen gehört zu haben; in den andern bemerkte ich meist nur eine eigenthümliche Trübung des Wassers und ein Aufspringen eines Wasserstrahles in der Mitte; es kocht eben plötzlich durch die ganze Masse; jedes Wassertröpfchen geht theilweise in Dampf über und die Explosion ist erfolgt, ehe man noch Zeit gehabt hat, das Detail der Sache zu übersehen.

Durch diese Versuche, namentlich durch die fünf ersten, dürfte festgestellt seyn, daſs durch allmählige Druckverminderung, wie sie ja beim Abkühlen der Dampfkessel, wenn sie zeitweilig in Ruhe gestellt werden, stattfindet, leicht hohe Siedverzüge und in Folge dessen Explosionen und zwar ohne alle weitere Zuthat entstehen können.

VI. *Mineralogische Mittheilungen;* *von G. vom Rath in Bonn.*

(Fortsetzung VIII.)[1])

Hierzu Taf. IV.

35. Ueber die Zwillingsbildungen des Anorthits vom Vesuv.

Die gewöhnliche und allbekannte Zwillingsverwachsung des Anorthits geschieht in der Weise, dafs die Normale zur Längsfläche *M* (g^1, $\infty \breve{P} \infty$) Drehungsaxe und die Fläche *M* selbst Ebene der Verwachsung ist. Nach diesem Gesetze sind bekanntlich auch die häufigsten Zwillinge des Albits und der andern triklinen Feldspath-Species gebildet.

Ein zweites Zwillingsgesetz des Anorthits, gemäfs welchem Axe *b* oder die Makrodiagonale (oder die Axe der Zone $P : x : y$) Drehungsaxe ist, wird auf Scacchi's Autorität angegeben: s. Des Cloizeaux, *Manuel de Minéralogie*, *p.* 296.

Die Kenntnifs eines dritten Gesetzes verdanken wir Dr. Strüver (*Su una nuova legge di geminazione della Anortite, Atti d. R. accad. d. sc. Torino*, 1868): Drehungsaxe ist die Vertikalaxe oder die Kante des rhomboïdischen Prismas *Tl*: Verwachsungsebene die Fläche *M*. Diese Verbindungsweise findet sich auch bei den andern triklinen Feldspathen häufig und zwar, wie hinlänglich bekannt, zusammen mit dem ersten Gesetze. Es entspricht diese Verwachsung dem sogenannten Carlsbader Zwillingsgesetz des eigentlichen Feldspaths.

Das zweite der eben genannten Gesetze wird zunächst Gegenstand dieser Mittheilung bilden. Es ist leicht ersichtlich, dafs die Angabe und Formulirung desselben bei Des Cloizeaux die Wiederholung einer Bemerkung Scacchi's ist; und ebenso unzweifelhaft, dafs solche Zwillinge beim Anorthit nicht häufig sind, da sie von keinem andern Mine-

1) S. diese Ann. Bd. CXXXVI, S. 405.

ralogen bisher scheinen beobachtet worden zu seyn. Es mufs hier sogleich noch eine andere Erwägung in Betracht kommen. Der Ausdruck des Gesetzes, wie ihn Des Cloizeaux nach Scacchi giebt, entspricht genau demjenigen, nach welchem man früher, zufolge Mohs, die sogenannten Periklin-Zwillinge des Albits gebildet glaubte. In der That formulirt Des Cloizeaux das Gesetz der Verwachsung des Periklins »*plan d'assemblage parallèle à p(P) et axe de révolution parallèle à l'axe de la zone* $pa^1a^{\frac{1}{2}}$ (*Pxy*),« und auch Strüver sagt, dafs die von Scacchi angegebenen, höchst seltenen Anorthit-Zwillinge den so häufigen Periklin-Zwillingen des Albits entsprächen. Indefs hatte schon Kayser (Ueber einen Cyklus von zwölf Zwillingsgesetzen, nach welchen die Krystalle der ein- und eingliedrigen Feldspathgattungen verwachsen, diese Ann. Bd. 34, S. 109 bis 129 und 301 bis 319) gezeigt, dafs die frühere Fassung des Periklingesetzes irrig, und dafs sie für die weitaus gröfste Mehrzahl dieser Zwillinge lauten müsse »Zwillingsaxe ist nicht die lange Diagonale der Fläche *P*, sondern diejenige Gerade in der Fläche *P*, welche senkrecht steht auf der kurzen Diagonale« (S. 117). Neben diesem Gesetz hielt Kayser zwar auch die Existenz des früheren von Mohs aufgestellten Gesetzes »Drehungsaxe die lange Diagonale von *P*« noch aufrecht, doch nur mit Rücksicht auf eine einzige Zwillingsgruppe des Berliner Mineralien-Cabinets; und auch von dieser sagt er (S. 302): »ich war lange zweifelhaft, ob nicht auch diese Gruppe nach dem gewöhnlichen Gesetze des Periklins gebildet sey«. Eine erneute Untersuchung der in Rede stehenden Zwillinge führte G. Rose aus in der Abhandlung »Ueber die regelmäfsigen Verwachsungen, die bei den Periklin genannten Abänderungen des Albits vorkommen« (diese Ann. Bd. 129, S. 1 bis 15) — mit dem Ergebnisse, dafs überhaupt keine Zwillinge des Albits nach dem von Mohs formulirten Gesetze »Drehungsaxe die Makrodiagonale von *P*« vorkämen. Mit Bezug auf die von Kayser an jener Zwillingsgruppe beobachtete Nichtparallelität der Zwillingskante $M:\underline{M}$ und der Kante $M:P$ (welche ge-

rade den Beweis für das alte Mohs'sche Gesetz bilden sollte) sagt G. Rose S. 5 »Untersucht man die Sache näher, so sieht man, dafs durch die abweichende Richtung der Zwillingskante gar kein neues Zwillingsgesetz bezeichnet wird und dieselbe theils durch Streifung der Fläche *M* bei hinzutretender Krümmung, besonders aber durch den Umstand hervorgebracht wird, dafs die Zusammensetzungsfläche nur in den selteneren Fällen eine gerade Ebene ist, gewöhnlich eine davon abweichende krumme Fläche« (S. 5).

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dafs entweder das auf Scacchi's Autorität von Des Cloizeaux (und Strüver) aufgestellte, oben als zweites angegebene Zwillingsgesetz des Anorthits unrichtig ist (und dasselbe vielmehr lauten müsse: Drehungsaxe die Normale zur kurzen Diagonale), oder — wenn das Zwillingsgesetz in der Natur begründet ist — jene behauptete Analogie in dieser Hinsicht zwischen Albit (Periklin) und Anorthit nicht besteht. Ferner leuchtet ein, dafs wenn wirklich bei dem Anorthit eine Zwillingsverwachsung, bei welcher die Makrodiagonale von *P* Drehungsaxe ist, stattfindet, es bei den nahen Beziehungen der triklinen Feldspathspecies unter einander nicht ganz unwahrscheinlich ist, dafs auch bei dem Albit dieselbe Verbindungsweise vorkommen könne.

Jene Frage für den Anorthit zu entscheiden, und dadurch zugleich einen Beitrag zur Kenntnifs der Zwillingsbildungen trikliner Feldspathe zu geben, bot sich mir Gelegenheit bei dem Studium einer grofsen Sammlung vesuvischer Auswürflinge, welche Hr. Dr. Krantz bei seinem letzten Aufenthalte in Neapel (März 1869) erworben hatte. Ein Auswürfling, welcher aus dem gewöhnlichen Muttergestein des Anorthits, einem Aggregat von grünem Augit und Glimmer besteht, zeigte mehrere bis 8^{mm} grofse Zwillings-Krystalle von Anorthit, deren Ausbildung die Fig. 4 Taf. IV wiedergiebt. Die an den Krystallen auftretenden und gezeichneten Flächen sind folgende:

$T = (a : b' : \infty c)$; $\infty' P$ $\quad y = (\frac{1}{2}a' : c : \infty b)$; $2_{,}\breve{P}_{,}\infty$

$l = (a : b : \infty c)$; $\infty P'$ $\quad t = (\frac{1}{2}a : c : \infty b)$; $2'\breve{P}'\infty$

$z = (a : \frac{1}{3}b' : \infty c)$; $\infty' \breve{P}3$ $\quad n = (\frac{1}{2}b' : c : \infty a)$; $2'\breve{P}\infty$

$f = (a : \frac{1}{3}b : \infty c)$; $\infty \breve{P}'3$ $\quad o = (a' : b' : c)$; $P_{,}$

$M = (b : \infty a : \infty c)$; $\infty \breve{P}\infty$ $\quad u = (\frac{1}{2}a' : \frac{1}{2}b' : c)$; $2P_{,}$

$P = (c : \infty a : \infty b)$; oP.

Die Zwillinge sind charakterisirt durch einspringende Kanten, zu welchen rechts wie links die M-Flächen der Individuen zusammenstofsen, sowie durch die Nichtparallelität dieser Zwillingskanten mit den Kanten $M : P$ oder $\underline{M} : P$; während die Flächen P und $\underline{P}$ oben wie unten in dieselben parallelen Ebenen fallen. Daraus folgt, dafs der vorliegenden Verwachsung das Gesetz zu Grunde liegt »Drehungsaxe ist die lange Diagonale der Basis P oder die makrodiagonale Krystallaxe $b\infty$. Die Individuen haben sich dabei vollständig durchkreuzt, so dafs dasjenige, welches rechts oben liegt, zugleich die linke Hälfte des unteren Endes bildet und umgekehrt. Es liegt demnach hier für den Anorthit diejenige Verwachsung vor, welche G. Rose für den Albit durchaus in Abrede stellt.

Versuchen wir jetzt die Bildung des in Fig. 4 dargestellten Zwillings vollkommen zu verstehen und uns namentlich über den Verlauf der Zwillingsgränzen Rechenschaft zu geben.

Man erhält einen einfachen Zwilling unserer Art in der Weise, dafs man zunächst zweien Anorthit-Individuen eine gleiche Stellung giebt, dann das eine 180° um seine makrodiagonale Axe dreht, endlich beide Individuen mit ihren Basen P so an einander fügt, dafs jene makrodiagonalen Linien zusammenfallen. Um indefs die Stellung beider Krystalle noch deutlicher zu machen, werden die Figuren 1 bis 3 dienen.

Fig. 1 zeigt einen Anorthit in normaler Stellung, d. h. das eingeschriebene Axenkreuz steht so, dafs der von lauter stumpfen ebenen Winkeln umschlossene Oktant rechts oben

liegt. Fig. 2 stellt denselben Krystall in anderer Stellung dar. Während nämlich in beiden Figuren die makrodiagonalen Ebenen (die Ebenen der Axen *b* und *c*) parallel sind, auch die Richtung der Verticalaxen *c* beiden gemeinsam ist, neigt sich Axe *b* in Fig. 2 links hinab, nicht wie bei Fig. 1 rechts hinab. Demnach liegt der scharfe Winkel der Axen *a* und *b* vorne zur Rechten, während bei Fig. 1 zur Linken. Die Axen *b* beider Individuen bilden den Winkel 6° 26′ 44″ (wenn wir die von Kokscharow aus Marignac's Messungen berechneten Axenelemente zu Grunde legen, s. Materialien z. Min. Rufslands Bd. IV, S. 200), und die Axen *a* den Winkel 5° 12′ 57″. Man vergleiche die in die Figg. 1 und 2 eingezeichneten Axen. Um beide Krystalle nun in die Zwillingsstellung zu bringen, müssen wir sie um eine Normale auf der, beiden gemeinsamen Makrodiagonalebene (Ebene der Axen *bc*) so viel drehen, dafs die Axen *b* zusammenfallen. Stellen wir dann das Individuum 2 mit seiner untern *P*-Fläche auf die obere *P*-Fläche des Individuum 1, so ist der Zwilling, wie er in Fig. 3 erscheint, hergestellt. Untersuchen wir zunächst die gegenseitige Lage der Basen der Verwachsungsebenen beider Individuen. Wie ein Rhomboïd, welches um eine seiner Diagonalen 180° gedreht wird, eine Figur liefert, welche mit der ursprünglichen nicht zur Deckung gebracht werden kann, so fällt auch keine Kante der rhomboïdischen Basis des einen Individuum mit einer Kante des andern zusammen, wie Fig. 5 deutlich zeigt. Denken wir uns die eine der beiden zehnseitigen Basen (etwa diejenige, auf welche sich die nicht unterstrichenen Buchstaben beziehen) um die Linie der Axe *b* 180° gedreht, so erhalten wir das andere Zehneck mit unterstrichenen Buchstaben. Die aufserhalb der Fig. 5 stehenden Buchstaben beziehen sich auf diejenigen Kanten, welche über den, beiden Individuen gemeinsamen Theil der Basen hervorragen. Während also die Basis des obern Individuum vorne rechts über die Basis des unteren hervortritt, zieht sie sich hinten rechts zurück. Auf der linken Seite ist das Verhalten natürlich entgegengesetzt. Es bilden nun die Axen *c* den

Winkel 6° 26′ 44″ (wie oben die Axen *b*), indefs die Axen *a* sich unter 2° 23′ 20″ schneiden. Beide Winkel sind gleich der doppelten Abweichung (von 90°) des Axenwinkels zwischen *b* und *c*, resp. zwischen *a* und *b*.

Mit Ausnahme der Kanten $P:t$ und $P:y$, Fig. 3 gehen die Kanten des einen Individuum nicht parallel mit den entsprechenden Kanten des anderen. Die Vergleichung unserer Figg. 3 und 5 mit den Figg. 2 und 3 der zu G. Rose's Abhandlung gehörigen Tafel I (Bd. 129), sowie mit der Fig. 4 der zum Kayser'schen Aufsatz gehörigen Tafel (Bd. 34) lehrt sogleich den wesentlichen Unterschied zwischen unserem Anorthit-Zwilling und dem sogenannten Periklin-Zwilling des Albits erkennen. Bei letzterem laufen die Axen *a* parallel, demnach auch die Kanten $P:M$ und $\underline{P}:\underline{M}$ unter einander und mit der Zwillingskante $M:\underline{M}$. Während ferner die Flächen P und $\underline{P}$ parallel, sind die Kanten $P:x$ und $\underline{P}:\underline{x}$ etc. nicht parallel und ebensowenig die Flächen x und $\underline{x}$, y und $\underline{y}$.

Wir gehen nun zur Erklärung der schieflaufenden Zwillingskante s. Fig. 4 fort, in welcher sich die Flächen $M\underline{M}$ begegnen. Diese schiefe Kante entsteht durch Fortwachsung der Flächen M oder $\underline{M}$ an denjenigen Stellen, wo an der Verbindungsebene das eine Individuum über das andere hervorragt. Wir lernen hier eine neue Art von Zwillingskanten kennen, welche wir »Ueberwachsungskanten« nennen wollen. Dieselben können sich nur in jenen seltenen Fällen bilden, wenn die Verbindungsebenen zweier Individuen sich nicht decken, wie bei unserm Anorthit (und auch bei dem Carlsbader Feldspathzwilling), und zugleich die mit der Verbindungsebene zusammenstofsende Fläche des einen Individuum eine einspringende Kante mit der Fläche des andern Individuum bildet. Niemals können Ueberwachsungskanten entstehen an derjenigen Seite der Zwillinge, wo Flächen zu ausspringenden Kanten sich begegnen. An einem Carlsbader Feldspathzwillinge können die Flächen P und $\underline{x}$ begreiflicher Weise keine Ueberwachsungskante bilden, wohl

aber könnte eine solche entstehen, wenn zwischen P und x die Fläche o aufträte. o würde mit P eine schiefe Kante durch Ueberwachsung bilden können, was freilich bisher noch nicht beobachtet wurde. Wo in Fig. 3 das obere Individuum rechts vorne mit seiner Kante zwischen M und der Verbindungsebene über das untere Individuum frei hervortritt, dort wächst die Fläche M fort bis sie M des untern Individuums trifft. [1]) Es bildet sich demnach von dem beiden Krystallen gemeinsamen Endpunkte der Makrodiagonale eine Zwillingskante, welche steiler abwärts sinkt als die Kante $P : M$. Jenseits jenes Punktes auf der hintern Krystallhälfte wächst das M des untern Individuum über das M des obern weg, bis beide Flächenrichtungen sich in der Fortsetzung der bezeichneten Zwillingskante berühren. Es ist nun leicht, aus den Axenelementen des Anorthits den Winkel zu berechnen, welchen die schieflaufende Zwillingskante $M : M$ zur Kante $P : M$ oder $P : M$ bildet. In dem körperlichen Fortwachsungsdreieck kennen wir nämlich einen ebenen Winkel (welcher in der Verwachsungsebene liegt) $= 2^{0}\,23'\,30''$, entsprechend dem Winkel zwischen den Axen a und a des Zwillings und zwei jenem anliegende körperliche Winkel $P : M$, $P : M = 85^{0}\,50'$. Hieraus folgt zunächst die Neigung von $M : M = 171^{0}\,20'$, ferner die Neigung der Zwillingskante zu $P : M$ oder $P : M = 16^{0}\,0'\,53''$. Um diesen Winkel neigt sich also diese stumpfe einspringende Kante steiler hinab als Kante $P : M$ oder die brachydiagonale Axe. An der linken Seite des Zwillings Fig. 3, wo die Flächen $M : M$ einen ausspringenden Winkel bilden, kann natürlich durch etwaige Fortwachsung der Flächen M an den frei vorragenden Stellen der Verbindungsebene niemals eine, der beschriebenen ähnliche Zwillingskante entstehen, was bei Betrachtung der Figuren sofort einleuchtet. Wie hier die Fugen sich ausgleichen, und wie die Individuen sich begränzen würden, ist nicht leicht zu sagen, da man in der Natur wohl niemals die ausspringende Kante $M : M$ wahrnimmt;

1) Durch zarte Linien ist in Fig. 3 ein Theil jener Fortwachsung angedeutet.

denn entweder ist der Zwilling mit dieser Seite aufgewachsen oder es durchkreuzen sich die Individuen, wie Fig. 4 es darstellt, so dafs man *beiderseits* die einspringende, steil abwärts geneigte Zwillingskante wahrnimmt.

Bevor wir den weitern Verlauf der Zwillingsgränze auf den andern Flächen verfolgen, wollen wir die Bildung des Durchkreuzungszwillings Fig. 4 aus dem Berührungszwilling Fig. 3 ableiten. Man denke sich den letzteren durch eine Ebene normal zur Drehungsaxe oder der Makrodiagonalen, demnach normal zu den Flächen P, t, y beider Individuen zerschnitten, nun den obern rechten Theil links nach unten wachsend, den rechten untern links nach oben aufwärts, so erhält man die sehr merkwürdige, eines genaueren Studiums wohl werthe Krystallgruppe Fig. 1. Dieselbe erinnert — bei einem ersten Anblick des oberen oder unteren Endes, ohne Berücksichtigung der einspringenden Kanten — an Adular oder Sanidin wegen der symmetrischen Ausbildung rechts und links. Am Goniometer überzeugt man sich indefs leicht, dafs mit Ausnahme der Flächen $P\underline{P}$, $t\underline{t}$, $y\underline{y}$ des oberen und unteren Endes keine andere Zone rings um die Gruppe führt. Eine jede der genannten Flächen gehört zur Hälfte dem einen, zur Hälfte dem andern Individuum. Nicht in Eine Zone fallen $n : P\underline{P} : n$, indem die Kanten $P : n$ und $P : n$ nach unten convergiren; und ebensowenig sind tautozonal $P : n$ des obern und $n : P$ des untern Endes. Auch gehören nicht Einer Zone an $T : P : o : u$, noch auch $u : y\underline{y} : u$; noch $o : o : M$. Die Zwillingkante $T : \underline{T}$ bildet mit $l : l$ eine ungebrochene vertikale Linie, dieselbe steht normal zu der beiden Individuen gemeinsamen Makrodiagonalen, besitzt aber keinen krystallonomischen Ausdruck.

Untersuchen wir nun die Zwillingsgränze in ihrem Verlaufe auf den Flächen der rhomboïdischen Prismen. Wie aus Fig. 5 ersichtlich, ist die Divergenz der Kanten $P : f$ und $P : z$ an der Verwachsungsebene rechts vorne viel weniger bedeutend als diejenige der Kanten $P : M$ und $\underline{P} : M$, indem dieselbe nur zu $1^{\circ}\,51'\,56''$ sich berechnet. Ferner

ergiebt sich für die einspringende Kante der Flächen $z:f$ = 172° 56′ 49″, und für die Neigung der durch Ueberwachsung gebildeten Zwillingskante $z:f$ zur Kante $P:z$ = 14° 45′ 17″, sowie zur Kante $f:P$ (am unteren Ende) = 15° 9′ 59½″.

Noch geringere Abweichung von der Parallelität zeigen die Kanten $P:T$ und $P:l$ an der Zusammenwachsungsfläche, indem sie sich unter 0′ 41′ 10″ schneiden würden. Ferner folgt für den einspringenden Winkel der Flächen $T:l$ = 176° 30′; und es beträgt der Winkel zwischen der Zwillingskante $T:l$ gegen Kante $P:T'$ (oberes rechtes Individuum) = 10° 18′ 49″ gegen Kante $P:l$ (unteres rechtes Individuum) = 10° 34′ 30″. Das körperliche Fortwachsungsdreieck auf den Flächen Tl gleicht demnach einer äufserst dünnen, keilförmigen Lamelle, und diefs ist unzweifelhaft der Grund, weshalb an den Originalkrystallen ein, von der Richtung der Zusammenwachsungsebene abweichender Verlauf der einspringenden Zwillingskante $T:l$ nicht deutlich wahrgenommen werden kann. Zwischen diesen Flächen ist die genannte Kante überhaupt nicht regelmäfsig gebildet, sie läuft zumeist scheinbar parallel $T:P$, theils springt sie zickzackförmig hin und her, oder krümmt sich regellos. Offenbar fällt die Richtung der beiden Kanten $P:T$ und $P:l$ so nahe zusammen, dafs jenes Fortwachsen der vorspringenden Flächentheile hier nicht in der Weise zu Stande kommen konnte wie auf MM und zf. In unserer Figur ist der Gränzlinie zwischen T und l eine mittlere Richtung zwischen den Kanten $P:T$ und $P:l$ gegeben, welche in der That an den Krystallen beobachtet wird. Die rings um den Zwilling laufende einspringende Gränzlinie entspricht demnach nicht in ihrem ganzen Verlaufe der Verwachsungsebene (es liegen überhaupt die einspringenden Zwillingskanten nicht in Einer Ebene), sondern mufs angesehen werden als eine mehr der Oberfläche des Krystalls angehörige, durch Ueberwachsung gebildete Erscheinung. Die unsern Zwilling constituirenden Individuen sind zwar verbunden mit PP, an einem Theile der Oberfläche indefs um-

fassen sie einander, indem auf den vorragenden Theilen von *PP* dünne keilförmige Lamellen ruhen, welche bis zur Berührung mit dem Zwillingsindividuum fortwachsen.

Man könnte die Frage erheben, warum überhaupt bei diesen, mit *P* als Verwachsungsebene verbundenen Anorthiten eine Ausgleichung der nicht überdeckbaren Kanten der vertikalen rhomboïdischen Prismen und der Fläche *M* durch Ueberwachsung entsteht. Die Beantwortung ist nicht ganz leicht. Bei gewissen andern Zwillingen trikliner Feldspathe, bei denen Drehungsaxe die Kante *T*: *l* oder die Vertikalaxe und Verbindungsfläche *M* ist, bilden sich gleichfalls nicht überdeckbare, nur wenig divergirende vorspringende Kanten längs der Verbindungsfläche, welche sich indefs nicht in gleicher Weise durch Fortwachsung ausgleichen.

Die durch eine Ueberwachsung sich erklärende schiefe (d. h. zu *P*: *M* nicht parallele) einspringende Kante zwischen *M*: *M* ist wohl hier zum ersten Male bei triklinen Feldspathen beobachtet worden; indefs wies schon Kayser scharfsinnig nach, dafs das Zwillingsgesetz des Albits »Drehungsaxe die Makrodiagonale der Basis« eine durch Hinüberwachsen gebildete schiefe Kante auf *M* zur Folge haben würde. Ein bemerkenswerther Unterschied vom Anorthit würde indefs in Bezug auf die Richtung der schiefen Kante *M*: *M* beim Albite stattfinden, wenn derselbe (was indefs bisher noch nicht erwiesen ist) Zwillinge nach dem eben formulirten Gesetze bilden würde. Die einspringende Kante *M*: *M* wird nämlich bei analoger Stellung des Zwillings wie beim Anorthit Fig. 3 nicht steiler wie bei letzterem, sondern weniger steil sich abwärts neigen als die Kante *P*: *M* oder $P : \overline{M}$, wie es sofort ersichtlich ist aus der Kayser'schen Fig. 1 Taf. II. Mit andern Worten: beim Albit senkt sich die einspringende Kante nach hinten (im Vergleiche zur Brachydiagonalen), während sie sich beim Anorthit nach hinten hebt. Die Ursache dieses abweichenden Verhaltens beruht in der wesentlichen Verschiedenheit der Axenelemente bei den genannten triklinen Feldspathen: beim Anorthit neigt sich die

Fläche P nach derjenigen Seite, wo vorne die stumpfere Combinationskante zwischen M und dem rhomboïdischen Prisma liegt, beim Albit indefs stöfst die stumpfe Kante $P:M$ mit der weniger stumpfen Combinationskante $l:M$ zusammen.

Die mir vorliegenden Zwillinge des Anorthits zeigen die beschriebene steiler abwärts gesenkte Zwillingskante $M:\underline{M}$; zum Beweise, dafs dieselben gleicher Art sind; entstanden dadurch, dafs das gewendete Individuum Fig. 2 mit seinem untern P auf die obere P Fläche des Individuum Fig. 1 gestellt ist. Eine andere Art von Zwillingen, nach gleichem Gesetze gebildet, würde entstehen, wenn das Ind. 1 mit seiner untern Basis auf die obere des Ind. 2 gelegt würde. In diesem Falle mufs sich die durch Fortwachsung gebildete einspringende Kante nach hinten senken und unter gleichen Umständen beim Albit nach vorne. Während der Kreuzzwilling Fig. 4 vorne oben die Flächen $T\underline{T}$ unten die $l\underline{l}$ zeigt, würde ein nach der zweiten Modalität gebildeter Kreuzzwilling oben $l\underline{l}$ und unten $T\underline{T}$ darbieten. Ob es auch solche Krystalle giebt, müssen fernere Untersuchungen lehren.

Die beiden Ebenen, in welchen sich die vier, zweien Individuen angehörigen, Krystallstücke der Fig. 4 begränzen, sind:

1) eine Ebene normal zur Drehungsaxe; diese hat keinen krystallographischen Ausdruck, und ist demnach als Krystallfläche unmöglich; sie ist Zwillingsebene.

2) Die Verbindungsebene $P\underline{P}$, welche indefs bis an die Oberfläche des Krystalls nicht fortsetzt, indem hier vielmehr auf mehreren Flächen die geschilderten übergreifenden Ränder als vorhanden anzunehmen sind. — Beide Ebenen 1) und 2) schneiden sich unter rechtem Winkel, welch letztere Thatsache ohne Ausnahme für alle Durchkreuzungszwillinge gilt.

Im Folgenden stellen wir einige, sich auf den Kreuzzwilling Fig. 4 beziehende Kanten und ebene Winkel zusammen (von denen mehrere schon oben angegeben wurden), welche aus den obigen Axenelementen berechnet wurden.

$M : \underline{M}$	$= 171°$	$20'$	$0''$
$z : \underline{f}$	$= 172$	56	49
$T : \underline{l}$	$= 176$	30	0
$n : \underline{n}$ über $P\underline{P}$	$= 87$	13	13
$n : n$ über $M\underline{M}$	$= 92$	46	47

Ebener Winkel der Zwillingskante $M : \underline{M}$
zu Kante $n : M$ . . . . . $= 16°\ 0'\ 53''$

Ebener Winkel der Zwillingskante $z : \underline{f}$
zu Kante $z : M$ . . . . . $= 129\ 23\ 13\frac{1}{2}$

Ebener Winkel der Zwillingskante $z : \underline{f}$
zu Kante $P : z$ . . . . . $= 14\ 45\ 17$

Ebener Winkel der Zwillingskante $z : \underline{f}$
zu Kante $P : f$ . . . . . $= 15\ 9\ 59\frac{1}{2}$

Ebener Winkel der Zwillingskante $z : \underline{f}$
zu Kante $\underline{f} : \underline{M}$ . . . . . $= 53\ 51\ 50$

Ebener Winkel der Kanten $n : P$ und $\underline{n} : \underline{P}$
(in Fläche $P\underline{P}$) . . . . . $= 2\ 23\ 20$
(convergirend nach oben).

Wenngleich das Original der Fig. 4 zu ganz genauen Messungen nicht geeignet war, so konnten doch folgende Kanten mit Hülfe des Fernrohrgoniometers bestimmt werden:

		berechnet
$M : \underline{M}$ (rechte Seite)	$= 172°\ 7'$	($171°\ 20'$ s. oben)
$\underline{M} : M$ (linke Seite)	$= 172\ 13$	($171\ 20$ do.)
$z : \underline{f}$ (rechte Seite)	$= 173\ 53$	($172\ 56\ 49''$ s. oben)
$P : M$ (rechts oben)	$= 85\ 45$	($85\ 50$ v. Kokscharow)
$n : M$ (links oben)	$= 133\ 7$	($132\ 35\ 48''$ v. K.)
$P : n$ (links oben)	$= 133\ 35$	($133\ 14\ 12$ v. K.)
$M : T$ (rechts)	$= 117\ 58$	($117\ 33\ 36$ v. K.)
$M : T'$ (rechts)	$= 122\ 50$	
$M : f$ (rechts)	$= 145\ 28$	

			berechnet
$M : z$	(rechts)	$= 149^{\circ}\ 20'$	$(149^{\circ}\ 2'\ 18''$ v. K.)
$n : n$	(links)	$= 92\ 35$	$(92\ 46\ 47$ s. oben)
$n : \underline{n}$	(unten)	$= 86\ 46$	$(87\ 13\ 13$ do.)
$n : \underline{T}$	(links)	$= 126\ 50$	$(126\ 45\ 32$ v. K.)

Da die an demselben Individuum gemessenen Kanten nicht unerheblich von den Werthen, welche v. Kokscharow aus den Marignac'schen Messungen berechnet, abweichen, so kann es natürlich nicht befremden, dafs auch die Zwillingskanten nicht ganz mit den berechneten Werthen übereinstimmen. Die Abweichungen würden viel geringer seyn, wenn wir aus fünf an unsern Krystallen gemessenen Werthen die Zwillingskanten berechnet hätten. Doch waren die Krystalle nicht so tadellos gebildet, um geeignete Fundamentalmessungen zu liefern. Zur Bestätigung der oben gegebenen Erklärung der schiefen Richtung der einspringenden Kante $M : \underline{M}$ wurden aus folgenden Messungen auf der *linken* Seite des Krystalls (Fig. 4)

$$n : \underline{M} = 133^{\circ}\ 7' \qquad M : \underline{T} = 122^{\circ}\ 52'$$
$$\underline{n} : \underline{T} = 126\ 50 \qquad M : \underline{M} = 172^{\circ}\ 15$$

die nachstehenden ebenen Winkel abgeleitet:

Kante $P : \underline{M}$: Kante $\underline{M} : \underline{T} = 115^{\circ}\ 45'$ nach Marignac's Mes-
Kante $\underline{M} : \underline{M}$: Kante $\underline{M} : \underline{T} = 47^{\circ}\ 50$ sungen ber. $= 115^{\circ}\ 55\frac{1}{2}'$

Hieraus folgt Kante $M : \underline{M}$: Kante $P : \underline{M} = 16^{\circ}\ 25'$, welcher Werth gewifs in befriedigender Weise mit dem oben aus den Axenelementen berechneten, $16^{\circ}\ 0'\ 53''$, übereinstimmt, wenn man erwägt, dafs eine kleine Abweichung der Flächen M oder $\underline{M}$ von der normalen Lage bei ihrer sehr stumpfen Kante eine relativ erhebliche Aenderung jenes ebenen Winkels bedingt.

Eine zweite Bestimmung der Schiefe der einspringenden Kante $M : \underline{M}$ wurde auf der rechten Seite des Krystalls ausgeführt, wenngleich hier die Bildung der Flächen weniger tadellos war. Aus den Messungen

$M : \underline{M} = 172^{\circ}\,7'$. $M : T = 117^{\circ}\,58'$. $\underline{M} : T = 122^{\circ}\,50'$,

folgt der ebene Winkel, welchen die Kanten $M : T$ und $\underline{M} : M$ einschliefsen $= 50^{\circ}\,7'$ und (unter Berücksichtigung des oben gefundenen Winkels zwischen der Vertical- und der Brachydiagonalaxe) ferner Kante $M : \underline{M}$ zu Kante $P : M = 14^{\circ}\,8'$.

Die Durchwachsungszwillinge des Albits, welche G. Rose beschrieb (diese Ann. Bd. 129, S. 10 Taf. I, Fig. 6) haben manches Aehnliche mit unserem Anorthit-Zwilling. G. Rose bemerkt, dafs er nur Kreuzzwillinge des Albits ein und derselben Art, nämlich solche, welche beiderseits auf M einspringende Kanten zeigten, gesehen. Diese laufen aber hier parallel der Kante $P : M$, entsprechend dem Zwillingsgesetz: Drehungsaxe die in P liegende Normale zur Brachydiagonalen der Basis P. Die zum Zwilling verbundenen vier Krystallstücke des Albits begränzen sich durch zwei zu einander normale Ebenen 1) die Zwillingsebene, dieselbe steht hier normal zu P (wie beim Anorthit) und ist parallel zur Brachydiagonalen (verschieden beim Anorthit, 2) die Verwachsungsebene $P\underline{P}$. Welcher Verlauf den Kanten $T : l$, $\underline{T} : l$, bei Fig. 6, Taf. I einspringend, bei Fig. 7 ausspringend, auch zukommen mag [1]), sie begränzen nicht die Verbindungsebene der Krystalle, sondern sind als Erscheinungen der Oberfläche nach Weise der Ueberwachsung zu deuten.

Unter den Anorthitzwillingen nach dem gewöhnlichen Gesetze gebildet, Zwillings- und Verwachsungsebene M, welche ich in der Krantz'schen Sammlung fand, schienen mir einige wegen ihrer eigenthümlichen Ausbildung und trefflichen Flächenbeschaffenheit Aufmerksamkeit zu verdienen. Dieselben sind in Fig. 6 naturgetreu dargestellt, und bieten eine Combination folgender Flächen: T, l, z, f, M, P, y, n, o (deren Zeichen bereits oben angegeben wurden) ferner

$$e = (\tfrac{1}{2}\, b : c \infty a);\ 2\breve{P}\infty$$
$$p = (a' : b : c);\ {}_{,}P.$$

1) S. die Anmerkung 1 am Schlusse dieses Aufsatzes.

Die Umgränzung der Krystalle geschieht vorherrschend durch das rhomboïdische Prisma Tl und durch y, während M und P nur schmal sind. Die Zwillingsgränze, welche gewöhnlich über die Flächen $P\underline{P}$ läuft, trennt hier die Flächen e und $\underline{n}$ sowie p und $\underline{o}$. An zwei Zwillingen gleicher Bildung (I und II) konnten genaue Messungen ausgeführt werden: zur Vergleichung mögen die aus Marignac's Messungen von Koksch arow (und für die Zwillingskanten von mir nach des letzteren Angaben) berechneten Werthe dienen. Die beiden in Klammern eingeschlossenen Messungen betreffen offenbar gestörte Kanten. Sämmtliche gemessene Winkel beziehen sich auf das obere Ende der Krystalle.

	I.	II	Berechnet
$e:n$ =	90° 24′		90° 35′ 47″
$e:\underline{n}$ =	175 54		175 47 23
$e:y$ =	95 52		95 38 6
$l:y$ =	135 33		134 36 30
$M:n$ =		132° 39′	132 35 48
$M:\underline{n}$ =	132 46	(133 51)	
$M:\underline{o}$ =	115 9		115 6 52
$M:P$ =		85 56	85 50 0
$M:T$ =		117 38	117 33 26
$M:y$ =		90 27	90 32 34
$M:\underline{y}$ =		90 33	
$M:y$ =		89 33½	89 27 26
$M:z$ =	149 3		149 2 18
$n:\underline{n}$ =	94 29	94 42	94 48 24
$n:o$ =	134 37	134 39	134 38 34
$\underline{n}:o$ =	134 39	134 41	
$n:P$ =		133 19	133 14 12
$n:T$ =		126 46	126 45 32
$\underline{n}:T$ =	127 8	126 51	

	I.	II.	Berechnet
$n:y =$		96° 52′	96° 51′ 34′
$o:\underline{o} =$	129° 48′	129 46	129 46 16
$o:p =$	177 19		177 19 52
$o:y =$		142 10	142 13 6
$o:\underline{y} =$		142 13	
$T:\underline{T} =$	(124 0)	124 40	124 53 8
$T:z =$	149 7		148 31 8
$y:\underline{y} =$	179 9 (ausspr.)	179 8	178 54 52

Die letztere Kante berechnet Des Cloizeaux, gleichfalls unter Zugrundelegung von fünf Marignac'schen Messungen = 179° 14′ (ausspringend), was den von mir gefundenen Werthen näher kommt. Eine bisher vielleicht wenig beachtete Thatsache konnte an beiden Krystallen demnach direct beobachtet werden, nämlich die ausspringende Kante $y:y$ beim Anorthit. Während bei den nach gleichem Gesetze gebildeten Albit- und Oligoklaszwillingen an dem einen Ende des Krystalls $P:\underline{P}$, $x:\underline{x}$, $y:\underline{y}$ sich in einspringenden, am andern in ausspringenden Kanten begegnen, bilden beim Anorthit die $y:\underline{y}$ eine ausspringende Kante an demjenigen Ende wo die $P\underline{P}$ und $x\underline{x}$ sich einspringend treffen. Auch diese, durch einspringende Kanten $e:\underline{n}$ ausgezeichneten Anorthite finden sich in dem gewöhnlichen Muttergestein dieses Minerals am Vesuv, einem Gemenge von grünem Augit und schwärzlichgrünem Glimmer. Das betreffende Handstück zeigt die gewöhnlichen Drusen von Augit und Glimmerkrystallen zierlich bekleidet: in denselben sitzen die Anorthite; zuweilen ein einzelner Krystall, wie ein Juwel, in einer kleinen Druse.

36. Oligoklas vom Vesuv; ein Beitrag zur Kenntnifs trikliner Feldspathe.

Es war vom Vesuv bisher nur eine Species trikliner Feldspathe allgemein bekannt, der Anorthit. Die Untersuchung der oben erwähnten von Dr. Krantz aus Neapel mitgebrachten

Sammlung führte zu dem Ergebnifs, dafs auch Oligoklas in trefflich ausgebildeten Krystallen daselbst vorkomme [1]). Die Güte des Dr. Krantz gestattete nicht nur, Krystalle zur Messung aus der Druse zu brechen, sondern auch eine hinlängliche Menge derselben Krystalle zu zwei Analysen zu verwenden, so dafs ich hoffen darf, durch diese Mittheilung nicht nur die Form des Oligoklas genauer kennen zu lehren, als es bisher möglich, sondern auch die Frage zu beantworten, ob dieser trikline Feldspath als eine eigenthümliche Mineralspecies zu betrachten sey oder nicht. — Mit dem Studium der Anorthite beschäftigt, erregten meine gröfste Aufmerksamkeit Krystalle mit einspringenden Zwillingskanten auf *M*, *welche parallel laufen der Kante P*: *M*. Schon glaubte ich ein neues viertes Gesetz der Anorthit-Verwachsung aufgefunden zu haben (s. oben), welches lauten würde »Drehungsaxe die Normale zur brachydiagonalen Axe in *P*«: als ein dem Anorthit unähnlicher Habitus der Krystalle Veranlassung bot, die Sache näher zu untersuchen. Nachdem die Krystallform als wesentlich verschieden von derjenigen des Anorthits ermittelt war, schien es wichtig, auch die chemische Mischung der gemessenen Krystalle zu bestimmen.

Der Somma-Auswürfling, welcher jene seltene Druse umschliefst, besteht wesentlich aus einem Gemenge von grünem Glimmer, mit Hornblende und Augit; beide letztere von dunkelgrüner Farbe. Die für eine so grofse Zahl von Auswürflingen charakteristischen Drusen finden sich auch hier in verschiedener Weise bekleidet oder erfüllt: von kleinen braunen Granaten nebst Augiten, wenigen Nephelinen; eine grofse unregelmäfsig gestaltete Druse beherbergt die triklinen Feldspathe, nebst einzelnen braunen Granaten, sowie kleinste Augite. Die Feldspathkrystalle sind bis 4^{mm} grofs, durchsichtig, wasserhell; schwerer schmelzbar als Anorthit. Während letzterer leicht unter Entwicklung grofser Blasen vor dem Löthrohr schmilzt, ist der vesuvische Oligoklas nur schwer zu einem kleinblasigen Glase schmelzbar. In Chlorwasserstoffsäure nur unvollkommen zersetzbar. Spec. Gew.

1) S. die Anmerkung 2.

= 2,601 (bei $18\frac{1}{2}$° C.). (Zur Vergleichung: das Gewicht des Anorthits = 2,69 — 2,75; des Albits 2,54 — 2,64, nach Des Cloizeaux).

Es wurden zwei Analysen gemacht, zu denen freilich nur Mengen von 0,449 und 0,374 Grs. verwandt werden konnten. Die erste Analyse I wurde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron ausgeführt, die zweite II (da eine doppelte Bestimmung der Kieselsäure wichtig schien) durch Schmelzen mit reinstem kohlensaurem Baryt. Magnesia und Eisenoxyd waren selbst nicht in Spuren vorhanden. Die kleinen Mengen dieser beiden Stoffe, welche viele ältere Analysen von Feldspathen angeben, beweisen wohl theils ein nicht ganz gelungenes Reinaussuchen der zu analysirenden Substanz, theils deuten sie ein nicht vollständiges Ausfällen der Thonerde an, deren letzte Spuren oft als Magnesia gewogen wurden. Denn wie die Mineralbildung die kleinsten Minima zu den seltensten Mineralien sammelt (z. B. die Cererde im Orthite von Laach und vom Vesuv; die Zirkonerde im Zirkon an denselben Fundorten, die Titansäure (zu Laach häufiger) im seltenen Titanit und Guarinit vom Vesuv): so scheinen die Drusenmineralien dahin zu streben, Verunreinigungen bei ihrer Bildung auszuscheiden. Bei Analyse II, weil sie mit kohlensaurem Baryt ausgeführt wurde, unterblieb deshalb die Bestimmung des Kalks.

Oligoklas vom Vesuv.

	I.	II.	III.
Kieselsäure	62,36	60,60	62,36
Thonerde	22,94	23,38	23,38
Kalkerde	2,88	nicht best.	2,88
Kali	nicht best.	2,66	2,66
Natron	nicht best.	7,42	7,42
Glühverlust	0,13	nicht best.	0,13
			98,83.

Unter III sind diejenigen Werthe zusammengestellt, welche mir in den beiden Analysen als die zuverlässigeren erscheinen. Die Differenz in den Bestimmungen der Kieselsäure wird nicht allzu auffallend erscheinen, wenn man die *geringen* für die Analysen zur Verfügung stehenden Quan-

äten berücksichtigt. Der Verlust, welchen die Analyse ıfweist, ist mit grofser Wahrscheinlichkeit den Alkalien zu- ılegen.

Aus den Zahlen III folgt die Elementar-Mischung IV, ren Werthe, durch die betreffenden Atomgewichte divi- irt; die Zahlen unter V ergeben:

	IV.	V.
Si	29,38	1,031
Al	12,48	0,454
Ca	2,06	0,050
K	2,21	0,057
Na	5,51	0,240
O	47,06	2,941.

Die Formel des Oligoklas $2Na_2O$, $2Al_2O_3$, $9SiO_2$ ver- ngt das Atomverhältnifs von Na, Al, Si, O = 4 : 4 : 9 : 26, nd mit dieser Proportion stimmen die Zahlen unter V wenn man den Verlust dem Natron zuschreibt) nahe über- in. Setzen wir nämlich in V die Zahl für O = 26, so rhalten wir für das eben angegebene Atom-Verhältnifs von

Na (K, Ca), Al, Si, O = 3,06 : 4,01 : 9,11 : 26.

Die Analyse nähert sich demnach in befriedigender Weise, unter Voraussetzung eines Verlustes an Natron, der Mischung des Oligoklas. Zur Vergleichung fügen wir die len Formeln des Oligoklas (s. oben) und des Andesins Na_2O, Al_2O_3, $4SiO_2$ entsprechenden Mischungen bei.

Oligoklas.

4 Na	= 92	10,47	Na_2O	= 14,12
4 Al	= 109,6	12,47	Al_2O_3	= 23,39
9 Si	= 261	29,71	SiO_2	= 62,49
26 O	= 416	47,35		100,00
	878,6	100,00		

Andesin.

2 Na	= 46	11,36	Na_2O	= 16,40
2 Al	= 54,8	13,54	Al_2O_3	= 25,40
4 Si	= 112	27,67	SiO_2	= 58,20
12 O	= 192	47,43		100,00
	404,8	100,00		

Obgleich die Formel des Andesins eine einfachere ist, so bestätigt sich von vorstehenden beiden Mischungen demnach diejenige des Oligoklas durch die Analyse des neuen vesuvischen Feldspaths, welche sehr nahe mit den in grofser Menge untersuchten Oligoklasen, theils aus plutonischen, theils aus vulkanischen Gesteinen, z. B. von Teneriffa, übereinstimmt.

Wollte man im Sinne der Tschermak'schen Theorie die Zusammensetzung unseres Oligoklases durch eine isomorphe Mischung von natronfreiem Anorthit und kalkfreiem Albit erklären (welcher Deutung indefs die ausgezeichnete und eigenthümliche Form der Krystalle entgegensteht), so erhielte man eine ähnliche Zusammensetzung für eine Verbindung von 1 Mol. Anorthit mit 4 Mol. Albit (vergl. diese Ann. Bd. CXXXVI, S. 428) nämlich: Kieselsäure 63,48. Thonerde 23,05. Kalkerde 4,02. Natron 9,45.

Die Krystallformen der vesuvischen Oligoklase sind in den Figg. 7 bis 10 dargestellt. Als Axenebenen werden gewählt die Flächen *P*, *M*, *k*. Das Verhältnifs der Axen *a* und *b* werde bestimmt durch das rhomboïdische Prisma *Tl*, das Verhältnifs der Axen *b* und *c* durch die Fläche *x* (der allgemeinen Annahme für die triklinen Feldspathe entsprechend): so erhalten wir folgende Axenelemente

$$a : b : c = 0{,}632173 : 1 : 0{,}552464$$
$$A = 93^\circ\,28'. \quad B = 116^\circ\,13'. \quad C = 91^\circ\,36\tfrac{1}{4}'$$
$$\alpha = 93^\circ\,4\tfrac{1}{2}'. \quad \beta = 116^\circ\,23'. \quad \gamma = 90^\circ\,4'\,12''.$$

Die Bedeutung von *A*, *α* etc. s. d. Ann. Bd. 128, S. 29. Alle obigen Winkel gelten für den rechten obern Octanten. Die fünf Fundamentalmessungen, aus denen die Axenelemente berechnet wurden, sind folgende:

$$P : T = 111^\circ\,12'. \quad M : T = 118^\circ\,20'. \quad P : M = 86^\circ\,32'.$$
$$M : u = 121^\circ\,47'. \quad P : u = 95^\circ\,3'$$

sie wurden an ein und demselben Krystalle mittelst des Fernrohr-Goniometers erhalten. Auf jene Axen bezogen, erhalten die beobachteten und in die Figg. eingezeichneten Flächen folgende Formeln:

$T = (a : b' : \infty c)$;	$x' P$	m Des Cloizeaux
$l = (a : b : \infty c)$;	$x P'$	t
$s = (a : \frac{1}{3} b' : \infty c)$;	$\infty' \breve{P} 3$	g^2
$f = (a : \frac{1}{3} b : \infty c)$;	$\infty \breve{P}' 3$	${}^2g$
$M = (b : \infty a : \infty c)$;	$\infty \breve{P} \infty$	g^1
$k = (a : \infty b : x c)$;	$\infty \bar{P} \infty$	h^1
$P = (c : \infty a : \infty b)$;	$0 P$	p
$x = (a' : c : x b)$;	${}_{,}\bar{P}_{,} \infty$	a^1
$y = (\frac{1}{2} a' : c : \infty b)$;	$2_{,}\bar{P}_{,}' \infty$	$a^{\frac{1}{2}}$
$r = (\frac{1}{4} a' : c : \infty b)$;	${}^{1}_{3}{}_{,}\bar{P}_{,} x$	$a^{\frac{1}{4}}$
$n = (\frac{1}{2} b' : c : \infty a)$;	$2' \breve{P} \infty$	$e^{\frac{1}{2}}$
$e = (\frac{1}{2} b : c : \infty a)$;	$2 \breve{P}' \infty$	$i^{\frac{1}{2}}$
$o = (a' : b' : c)$;	$P_{,}$	$b^{\frac{1}{2}}$
$p = (a' : b : c)$;	${}_{,}P$	$c^{\frac{1}{2}}$
$u = (\frac{1}{3} a' : \frac{1}{3} b' : c)$;	$2 P_{,}$	$b^{\frac{1}{4}}$
$g = (\frac{1}{2} a' : \frac{1}{3} b : c)$;	$2_{,}P$	$c^{\frac{1}{4}}$

k wurde nur als eine äufserst schmale, lineare Fläche beobachtet; doch wegen ihrer Wichtigkeit als Axenebene in mehrere der Figg. eingezeichnet. Aus den angegebenen Axenelementen wurden folgende Kanten berechnet (vergl. die Projection Fig. 7ª).

$e : k$	$= 109°\ 2\frac{1}{2}'$	$k : n$	$= 107°\ 49'$
$e : M$	$= 136\ 27\frac{1}{2}$	$k : P$	$= 116\ 13$
$e : n$	$= 90\ 35$	$k : T$	$= 150\ 3\frac{3}{4}$
$f : l$	$= 150\ 48$	$k' : r$	$= 128\ 44\frac{1}{2}$
$f : M$	$= 149\ 58\frac{1}{2}$	$k' : x$	$= 115\ 44$
$f : P$	$= 105\ 55\frac{1}{2}$	$k' : y$	$= 145\ 39\frac{1}{2}$
$f : s$	$= 60\ 52\frac{1}{2}$	$k : s$	$= 119\ 14\frac{3}{4}$
$k : f$	$= 121\ 37\frac{3}{4}$	$l : M$	$= 120\ 46\frac{1}{2}$
$k : l$	$= 150\ 48$	$l : P$	$= 114\ 20\frac{3}{4}$
$k : M$ (rechts)	$= 91\ 36\frac{1}{4}$	$l : T$	$= 120\ 53\frac{1}{2}$

$l : u$	=	150 36¼	$P : x$	=	128° 3′
$l' : x$	=	110 39	$P : y$	=	98 7½
$l' : y$	=	134 46½	$P : z$	=	100 6½
$M' : n$	=	132 57½	$r : x$	=	166 59½
$M : r$	=	91 23½	$r : y$	=	163 5
$M : x$	=	92 4⅚	$T' : x$	=	113 25½
$M : y$	=	90 25¼	$T' : y$	=	136 47½
$M' : z$	=	149 9	$T : z$	=	149 11
$o : x$	=	153 5	$u : x$	=	135 50½
$P : o$	=	122 9¾	$u : y$	=	147 47¾
$P : r$	=	115 2½	$x : y$	=	150 4½
$P : u$	=	95 3			

Von den ebenen Winkeln sind namentlich die folgenden erwähnungswerth:

Winkel der Basis P:

Kante $l : P$ zu Kante $M : P$ = 122° 21′
Kante $T : P$ zu Kante $M' : P$ = 122 15
Kante $l : P$ zu Kante $k : P$ = 147 43¼
Kante $T : P$ zu Kante $k : P$ = 147 40¼

Winkel der Längsfläche M:

Kante $P : M$ zu Kante $k : M$ = 116° 23′
Kante $x : M$ zu Kante $k' : M$ = 115 37
Kante $y : M$ zu Kante $k' : M$ = 145 30.

Aus den ebenen Winkeln der Basis P, wie auch schon aus dem Axenwinkel γ ist zu ersehen, dafs die Basis dieses vesuvischen Oligoklases fast genau ein Rhombus ist, während dieselbe in triklinen Systemen im Allgemeinen ein Rhomboïd ist. Es ist nicht unmöglich, dafs jene Basis genau ein Rhombus ist, d. h. dafs die Diagonalen derselben oder die Axen a und b vollkommen normal zu einander stehen, und dafs die aus den Messungen folgende geringe Abweichung nur eine Folge einer etwas abnormen Ausbildung des gemessenen Krystalls ist. Man könnte demnach versucht seyn, eine oder mehrere jener fünf Messungen zu corrigiren, damit jene Basis genau rhombisch werde. Indefs erscheint es richtiger, am Resultat der Messungen vorläufig

festzuhalten. Die auf den ersten Blick befremdliche Thatsache, dafs ein rhomboïdisches Prisma des triklinen Systems eine rhombische Basis besitzt, entspricht dem Umstande, dafs die stumpfere Kante, welche M mit einer der Flächen des rhomboïdischen Prismas bildet (nämlich $M : l = 120° 46\frac{1}{2}'$; während $M : T = 118° 20'$), vorne mit der stumpfen Kante $M : P$ zusammenstöfst. Unsere Krystalle verhalten sich demnach verschieden vom Albit, in dessen System die stumpfere Kante zwischen einer Fläche des rhomboïdischen Prismas (l), und M vorne auf derjenigen Seite liegt, wo P mit M die scharfe Kante bildet (doch sind beim Albit die Kanten $M : l$ und $M : T$ nur sehr wenig verschieden). Es findet demnach zwischen beide Mineralspecies ein merkwürdiger Gegensatz statt: der Albit hat bei einem fast rhombischen Prisma (nach Des Cloizeaux $M : l = 119° 40'$, $M : T = 119° 33'$) eine rhomboïdische Basis; der Oligoklas hingegen bei einem Prisma mit rhomboïdischem Querschnitt eine rhombische Basis. Es würde sich vielleicht rechtfertigen, den Oligoklas als Typus eines neuen und eigenthümlichen Krystallisationssystems zu betrachten, charakterisirt dadurch, dafs die drei Winkel der Axenebenen sämmtlich schief sind, doch unter den ebenen Winkeln der Axen ein rechter sich befindet; während das von Mitscherlich aufgestellte dikline System drei schiefe Axenwinkel, doch unter den Winkeln der Axenebenen einen Rechten besitzt.

Zur Berechnung eines Krystallsystems, welches in seinem Axenkreuz einen rechten ebenen Winkel besitzt, sind vier Messungen erforderlich. Von den oben gegebenen fünf Fundamentalmessungen genügen demnach unter der Voraussetzung, dafs die beiden Diagonalen der Basis normal zu einander stehen, vier z. B. die folgenden; $P : T = 111° 12'$, $M : T = 118° 20'$, $P : M = 86° 32'$, $M : u = 121° 47'$. Berechnen wir unter dieser neuen Annahme einige Kanten zur Vergleichung mit den obigen Daten: $P : l = 114° 21'$; $T : l = 120° 59\frac{1}{2}'$. Schwieriger ist die Aufgabe, die Axenelemente zu berechnen aus vier gegebenen Kanten unserer diklinen Grundform, d. h. eines Oktaëders mit sechserlei Kan-

ten, welches unter seinen drei Kantenschnitten einen Rhombus besitzt.

In Bezug auf die Bezeichnung der Flächen des rhomboïdischen Prismas und die Stellung, welche ich dem Oligoklas vom Vesuv gegeben, so habe ich, wie es beim Anorthit geschehen, diejenige Fläche des rhomboïdischen Prismas, welche mit *M* den weniger stumpfen Winkel bildet, *T* genannt und den Krystall so gestellt, dafs *T* vorne zur Linken liegt. Es sinkt nun *P* vorne zur Rechten hinab, wie beim Anorthit, dem Oligoklas von Arendal und dem Sonnenstein von Tvedestrand (s. Des Cloizeaux, *Minér.* 312); während am Albit bei gleicher Stellung des rhomboïdischen Prismas *P* zur Linken sich neigt. Wollte man beim Oligoklas *P* zur Linken sich senken lassen, so würde *T* vorne zur Rechten liegen.

Von besonderem Interesse sind sowohl beim Orthoklas als auch bei den triklinen Feldspathen die Neigungen der sogenannten Diagonalflächen (abstumpfend die Kanten $P:M$ und $P:M'$) zu einander, sowie die ebenen Winkel auf *M*. Die erstere Kante ist beim Orthoklas nicht rechtwinklig (wie man früher wohl annahm), beim Albit ist sie ($e:n$) fast rechtwinklig (nämlich über *P* 90° 4′ nach Des Cloizeaux), beim Anorthit 90° 35½′ und genau so bei dem vesuvischen Oligoklas 90° 35′. Für den Oligoklas von Arendal, welcher indefs nur angenäherte Messungen erlaubte, berechnet sich jener Winkel nach Des Cloizeaux =89 3′. Es würde diese Varietät unter allen Feldspathen, sowohl mono- als triklinen, die einzige seyn, bei welcher die Diagonalflächen über *P* einen scharfen Winkel bilden. — Wie beim Orthoklas und bei allen triklinen Feldspathen ist auch bei unserem Oligoklas *P* steiler zur Verticalaxe geneigt als *x*: es betragen die ebenen Winkel auf *M* 63 37′ und 64° 23′. Beim Albit ist die Differenz geringer 63° 34′ und 64° 5′ und ebenso beim Anorthit 64° 4½′ und 64° 28½′.

Der vesuvische Oligoklas bildet, während einfache Krystalle kaum vorzukommen scheinen, in ein und derselben Druse Zwillinge nach drei Gesetzen:

1) Drehungsaxe die Normale zu *M*.
2) Drehungsaxe die Kante $T:l$ oder die Verticalaxe.
3) Drehungsaxe die makrodiagonale Axe *b* oder, was hier gleichbedeutend, die Normale zur brachydiagonalen Axe *a* in der Basis.

1) Bei diesem ersten, dem gewöhnlichen Zwillingsgesetze der triklinen Feldspathe, ist Zwillings- und Verwachsungsebene *M*: s. Fig. 8 und 8*a*. Alle Krystalle dieser Art, welche ich gesehen, waren mit dem obern Ende, wo die $P\underline{P}$ einspringende Kanten bilden und die $T\underline{T}$ vorne liegen, frei, mit dem andern aufgewachsen. Dies ist vielleicht nur einem Zufall zuzuschreiben. Das bei der vorliegenden Verwachsung entstehende Prisma $T\underline{T}M\underline{l}\underline{l}M$ hat viererlei Kanten; an dem einen, dem oberen Ende bilden Pxy sämmtlich einspringende, am andern ausspringende Kanten. Durch einander gewachsene Zwillinge nach diesem Gesetze, wie sie G. Rose vom Albit aus Savoyen beschrieben und gezeichnet (d. Ann. Bd. 125, S. 457 bis 467), habe ich beim Oligoklas nicht bemerkt. Für die Zwillinge nach diesem Gesetze berechnen sich folgenden Kanten:

$T:\underline{T} = 123^\circ\,20'$	$P:\underline{P} = 173^\circ\;\;4'$
$l:\underline{l} = 118\;\;13$	$x:\underline{x} = 175\;\;50\frac{1}{2}$
$T:\underline{l}$) $= 177\;\;26\frac{1}{2}$	$r:\underline{r} = 177\;\;13$
$l:\underline{T}$) (einspringend) [1]	$y:\underline{y} = 179\;\;\;9\frac{1}{4}$

$y:\underline{y}$ zeigen hier genau denselben Winkel einspringend, wie wir ihn durch Messung am Anorthit Fig. 6 (gleichfalls am oberen Ende) ausspringend bestimmten. — Dem Zwillingsgesetze entsprechend müssen die Flächen $M\underline{M}$ parallel gehen und dieſs fand ich in der That bis auf eine Fehlergränze von einigen Minuten bestätigt. Es möge dieſs nur deshalb erwähnt werden, weil Des Cloizeaux von den gleichen Albitzwillingen bemerkt: »*en général les deux individus ne paraissent pas se réunir rigoureusement suivant un plan*

1) Diese Kante erscheint vorne, wenn die Zwillingsgränze nicht symmetrisch längs der Kante $T:\underline{T}$ verläuft.

parallèle à g^1 et ils laissent entre eux un petit intervalle cunéiforme, car — — les faces $M\underline{M}$ font entre elles un angle variant de 0° 40' à 1° 40'.

2) Drehungsaxe ist die Kante $T:l$; die Zwillingsebene, eine Normale zur Verticalaxe, ist eine nicht krystallonomische Fläche; Verwachsungsebene ist die Längsfläche M; s. Fig. 9 und 9*a*. Bei dem Carlsbader Gesetze des Feldspaths, welches dem eben genannten entspricht, ist Zwillingsebene die Querfläche. Das verticale Prisma dieses Zwillings lTM ist genau dasselbe wie dasjenige des einfachen Krystalls, es ist dreierleikantig. Während die Zwillinge nach dem ersten Gesetze schon durch Betrachtung der verticalen Flächen erkannt werden können, sind die in Rede stehenden nur durch ihre Endkrystallisation oder an der Lage der Spaltungsflächen PP kenntlich. Es giebt zweierlei verschiedene Zwillinge nach diesem Gesetze, linke und rechte (ein Unterschied, welcher bei den Orthoklas-Zwillingen so bekannt ist), die ersteren (Fig. 9 und 9*a*), welche P vorne zur Rechten liegend haben, kann man gebildet denken aus zwei linken Hälften des Krystalls 7 und 7*a*. Die rechten Zwillinge haben P zur Linken frei, und entstehen durch Verbindung zweier rechter Hälften. Unter den mir vorliegenden Zwillingen giebt es sowohl rechte als auch linke. Während die beiden Enden der Orthoklas-Zwillinge nicht different sind, sind unsere Oligoklase verschieden oben und unten. Am obern Ende neigen sich $P:\underline{x}$, $\underline{P}:x$ gehen einander und würden, wenn sie zum Schneiden kommen, eine einspringende Kante bilden; am untern Ende entstände eine ausspringende Kante. Die drei Zwillinge dieser Art, welche zur Untersuchung vorlagen, waren nur mit dem oberen, nicht mit dem unteren Ende ausgebildet. Wenngleich hier M nur Verwachsungs-, nicht auch Zwillingsebene ist, so begränzen sich dennoch mit derselben die Individuen äufserst scharf und ebenflächig, während bekanntlich die sog. Carlsbader Zwillinge des Feldspaths mit einer wellenförmig gekrümmten, nur im Allgemeinen der M-Fläche pa-

rallelen Ebene sich begränzen. Einer der Krystalle zeigt ein Individuum zum Theil frei neben dem andern fortwachsend, s. Fig. 9 *b*. Die Hälften sind neben einander gestellt, nicht in einander gefügt.

Diese Zwillinge offenbaren auf das Deutlichste, dafs die Kanten $P : M$ und $x : M$ zur Verticalaxe nicht gleich geneigt sind. Der Winkel, welchen beide Kanten einschliefsen, beträgt 0° 46'. In der Fig. 9 ist derselbe etwas gröfser gezeichnet, um ihn deutlicher zur Anschauung zu bringen. Die Fläche x hebt sich je weiter abwärts um so merkbarer über das Niveau von P empor. Zierlich bildet sich die Fläche y aus, indem sie mit $\underline{P}$, $\underline{T}$, l zu einer Ecke zusammenstöfst. Neben y bildet sich zuweilen noch u aus. Diese Zwillinge sind es, bei denen gleichfalls wie bei dem Anorthit, welcher Gegenstand der vorigen Mittheilung war, eine Fortwachsung der Fläche x über $\underline{P}$ stattfinden, und so eine schieflaufende Kante entstehen könnte. Denn da x und $\underline{P}$ sich gegeneinander neigen, so mufs x in der Verlängerung mit P zum Durchschnitt kommen. Doch ist von einer solchen Ueberwachsungskante Nichts zu bemerken [1]). Dafs die Flächen $\underline{M} : \underline{P} : x : M$ nicht in einer Zone liegen, konnte bestimmt ermittelt werden. Die Kanten $P : x$ und $x : \underline{P}$, welche den Winkel 173° 51' einschliefsen, liegen in einer verticalen Ebene, der Querfläche. Es berechnet sich an diesem Zwilling die Kante $P : x = 174° 24'$ (einspringend).

Es ist noch ein anderes Zwillingsgesetz möglich, welches dem in Rede stehenden nahe verwandt ist, aber an unsern Oligoklasen bestimmt nicht vorkommt. Dasselbe lautet: »Drehungsaxe ist die in M liegende Normale zur Verticalaxe.« Diese Verwachsung würde sich von der eben beschriebenen durch folgende Merkmale unterscheiden: 1) Die neben einander liegenden P und x oder $\underline{P}$ und x haben eine gleichsinnige Neigung. Die ein- resp. ausspringende Zwillingskante von P des einen zu x des andern Indivi-

1) Vielleicht wegen der geringen Gröfse des Winkels, welchen die Kanten $\underline{P} : \underline{M}$ und $x : M$ einschliefsen.

duum berechnet sich = 178° 25'; demnach ungleich stumpfer als bei Zwillingen mit Drehungsaxe *c*. 2) Das entstehende verticale Zwillingsprisma ist vorne von den Flächen *l l* hinten von *T T* gebildet, ähnlich also dem aus dem ersten Gesetze folgenden Zwillingsprisma.

Vergleichen wir nun, nachdem dieser Unterschied festgestellt, mit unserm Oligoklas den Albit. Nach Quenstedt's Auffassung verbinden sich die Albitkrystalle zum einfachen Zwillinge mit der Verticalen als Drehungsaxe, das andere Gesetz komme nur bei polysynthetischen Krystallen vor. Des Cloizeaux führt als zweites Zwillingsgesetz auf: »*Plan de mâcle*[1]) *parallèle à* g^1 (*M*) *et axe de revolution parallèle à l'arête m* : *t*« (*T* : *l*). »*Cette disposition semblable à celle de l'orthose est très rare dans l'albite*« (*p.* 320).

G. Rose verdanken wir vorzugsweise die genaue Kenntnifs des Albits aus Savoyen und seiner aus je zweien Kreuzzwillingen verbundenen Doppelzwillinge. Das Gesetz der letzteren definirt G. Rose mit den Worten »Zwillingsaxe ist die, der Längsfläche parallele Normale zur Verticalaxe«; s. d. Ann. Bd. CXXV, S. 457. Auch Naumann (7. Aufl. El. d. Min.) beschreibt auf Grund der Rose'schen Arbeit jene Albitzwillinge: »zwei Durchkreuzungszwillinge sind zu einem Doppelzwillinge verbunden, nach dem sog. Carlsbader Gesetze des Orthoklases, dafs nämlich die Hauptaxe als Zwillingsaxe erscheint«. Diese Worte könnten den Glauben begründen, dafs über das Wesen des Doppelzwillings eine Verschiedenheit der Ansichten zwischen Rose und Naumann bestehe, und demnach auf der einen Seite ein Irrthum vorliegen müsse. Es findet aber in Bezug auf den Albit-Doppelzwilling der bemerkenswerthe Umstand statt, dafs man dasselbe Resultat erhält, ob man zwei Kreuzzwillinge mit Drehung um die Verticale oder mit Drehung um eine in der Längsfläche liegende Normale zur Verticalen verbindet. Ein Kreuzzwilling des Albits, s. G. Rose l. c. Taf. IV, Fig. 1, besitzt nämlich die Flächensymmetrie eines

1) Die französischen Krystallographen bezeichnen mit *plan de mâcle* unterschiedslos die Zwillings- wie die Verwachsungsebene.

monoklinen Krystalls, und für diefs letztere System erhält man dieselbe Verwachsung mit der Querfläche als Zwillingsebene, ob man um die Verticalaxe dreht oder um eine in *M* liegende Normale zur Verticalaxe (Carlsbader Feldspathzwilling). Die nicht gekreuzten, aufgewachsenen Doppelzwillinge von Schmirn, welche G. Rose in den Figg. 8 und 9 darstellt, bestehen aus zwei gewöhnlichen Albitzwillingen mit Zwillingsebene *M*, welche gegen einander gedreht sind um die in *M* liegende Normale zur Verticalaxe. Die abwechselnden Individuen der Gruppe, 1 und 3 oder 2 und 4, haben gegen einander eine Stellung, wie sie durch Drehung um die Verticalaxe hervorgebracht wird. Verschwinden die inneren lamellenartigen Individuen, so würde ein einfacher Zwilling entstehen, der sich nur durch Drehung um die in *M* liegende Normale zur Verticalaxe erklären liefse. Da aber, wie es scheint, jenes Fortfallen nicht statt hat, sondern die Gruppe stets den Charakter eines Doppelzwillings bewahrt, so scheint bei einfachen Albitzwillingen eine Verwachsung gemäfs der bezeichneten Drehungsaxe nicht vorzukommen.

Noch zu einem andern Vergleiche mit den Albiten fordern unsere vesuvischen Oligoklaszwillinge auf. Bei letzteren kann man sich auf das Bestimmteste überzeugen, dafs die nebeneinander liegenden Flächen *M*, *n*, *P*, $\underline{x}$, $\underline{o}$, *M* nicht in eine Zone fallen. Anders verhält es sich nach G. Rose's Darstellung in Bezug auf die Doppelzwillinge des Albits. In Folge der eigenthümlichen Ausbildung derselben sieht man neben einander auftreten: *P* und $\underline{P}$ des ersten Zwillings, sowie $\underline{p}$ und $p\,(P)$ des zweiten Zwillings s. Rose's Figuren 3, 4 etc. Diese vier Flächen dürften nun unter sich und mit der der Gruppe gemeinsamen Längsfläche *M* nicht in Eine Zone fallen, da ja den Axenelementen des Albits gemäfs (nach Des Cloizeaux) die Kanten $P:M$ und $\underline{x}:\underline{M}$ (oder $p:p$) den Winkel von 0° 31′ einschliefsen. Nach G. Rose (a. a. O. Bd. CXXV, S. 465) scheinen indefs jene vier Flächen nebst den $M\underline{M}$ in der That in eine Zone zu fallen, welche Thatsache noch bestimmter an den aufge-

wachsenen Krystallen von Schmirn wahrgenommen werden konnte [1]).

Wie oben bereits erwähnt, fand Dr. Strüver das Zwillingsgesetz »Drehungsaxe die Verticale« auch am Anorthit auf und zwar an einem Stücke der Göttinger Sammlung. Einer näheren Untersuchung wäre es vielleicht werth, ob nicht der von Strüver erwähnte Krystall identisch ist mit unserm Oligoklas.

3) Drehungsaxe die Makrodiagonale oder die Normale zur Brachydiagonalen in P; Zwillingsebene eine zur Brachydiagonalaxe parallele, zur Makrodiagonalen normale Fläche, hat keine krystallonomische Existenz. Diese würde an der Fig. 10 die scharfen Kanten $P : M$ und $\underline{P} : \underline{M}$ abstumpfen, zu beiden PP normal stehen. Verwachsungsebene die Basis (s. Fig. 10). Es läfst sich vorläufig nicht entscheiden, welche der beiden eben genannten Linien mit gröfserem Rechte

1) Auf jene Beobachtungen hin die Axenelemente des Albits zu corrigiren, namentlich eine gleiche Neigung der Kanten $P : M$ und $x : M$ zur Verticalen anzunehmen, scheint mir deshalb bedenklich, weil die Fläche x und demnach auch ihre Kante mit M zu den weniger constanten Elementen (wenigstens beim Orthoklas und wohl auch bei den triklinen Feldspathen) gehören, welche bei Ableitung der Axen besser unberücksichtigt bleiben. Wenn bei den Feldspathzwillingen P neben x zu liegen kommt, so zeigt sich nur $\underline{x}$, nicht P in ihrer Lage gestört und die Differenz, welche in der Neigung beider Flächen zur Verticalen (im Betrag von etwa 2°) seyn sollte, vermindert. Diefs beobachtete ich deutlich an einem der seltenen Sanidinzwillinge nach diesem Gesetze vom Vesuv, dessen Individuen in der Endigung von P und x begränzt sind. Das eine Individuum (MT etc.) herrscht sehr über das andere ($\underline{M}$, $\underline{T}$ etc.) vor, welches nur als eine schmale angewachsene Lamelle erscheint. Wo das breite x neben dem schmalen $\underline{P}$ liegt, sind beide Flächen normal gebildet, wo aber das schmale $\underline{x}$ neben dem herrschenden P auftritt, undulirt die erstere Fläche in der Weise, dafs sie auf eine kurze Strecke in eine Ebene mit P zu fallen scheint, dann sich wieder über das Niveau von P erhebt, um wieder von Neuem durch P in dessen Niveau herabgezogen zu werden. An diesem Zwillinge wurden folgende Kanten gemessen:

$P : x = 129° 39'$. $T : P = 112° 17'$. $T'' : P = 112° 10'$.
$T : T = 119° 16'$. $P : o = 124° 43'$. $\underline{P} : x = 178° 11'$.

als Drehungsaxe bezeichnet werden mufs, da beide einen Winkel von nur wenigen Minuten miteinander bilden, vielleicht sogar völlig miteinander zusammenfallen. Ist Axe die Makrodiagonale, so haben wir eine Wiederholung des oben beschriebenen neuen Zwillingsgesetzes des Anorthits, ist es die Normale zur Brachydiagonalen, so haben wir den Periklinzwilling des Albits. Während aber bei dem Periklin stets eine Verkürzung der Krystalle zu der Richtung der Verticalaxen eintritt, so dafs P und x sich in Kanten schneiden oder wenigstens mit T und l zu einer Ecke zusammenstofsen, sind diese Oligoklaszwillinge, wie auch die oben beschriebenen, langprismatisch oder etwas tafelförmig.

Dieser Zwilling liefert nun den Beweis, dafs in der That die Basis unserer Krystalle rhombisch ist, wenigstens so nahe, dafs eine etwaige Abweichung innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Die Gränze der beiden Individuen läuft nämlich sowohl zwischen $M : \underline{M}$, als auch zwischen $f : z$ und $T : \underline{l}$ parallel den Kanten der betreffenden Flächen mit P oder $\underline{P}$. Diefs kann, wie leicht begreiflich, nur stattfinden, wenn die Basis rhombisch ist, denn gesetzt sie sey rhomboïdisch und es finde das Gesetz statt »Drehungsaxe die Normale zur Brachydiagonalen«, so würde zwar die Zwillingskante auf $M\underline{M}$ parallel laufen $P : M$, nicht aber die Kanten $f : \underline{z}$ und $T : \underline{l}$; wenn aber die Verwachsung nach dem Gesetze erfolgt »Drehungsaxe die Makrodiagonale«, so müfste streng genommen die Gränze der Individuen auf allen Flächen (mit Ausnahme von k) schief zu den entsprechenden Kanten mit $P\underline{P}$ laufen, namentlich aber auf M. An den drei mir vorliegenden Zwillingen dieser Art laufen die Gränzen auf allen Flächen genau parallel den entsprechenden Kanten mit P; weder schiefe Ueberwachsungskanten (wie beim Anorthit), noch überragende Kanten (wie bei den Oligoklas Zwillingen nach dem zweiten Gesetze) sind zu beobachten. Die Flächen $P\underline{P}$ gehen nicht nur parallel wie bei dem Periklin-Zwilling des Albits, sondern auch die jene Flächen umgränzenden Kan-

ten gehen sämmtlich parallel. Die Flächen x, $\underline{x}$, r, $\underline{r}$, y, $\underline{y}$ gehen gleichfalls parallel (was beim Periklin nicht der Fall), doch gehen die sie umschliefsenden Kanten (mit Ausnahme der der Makrodiagonalen entsprechenden) einander in beiden Individuen nicht parallel. Die Querflächen kk, wenn sie an den Krystallen auftreten, würden in Eine Ebene fallen. Für diesen Zwilling gelten folgende Kanten:

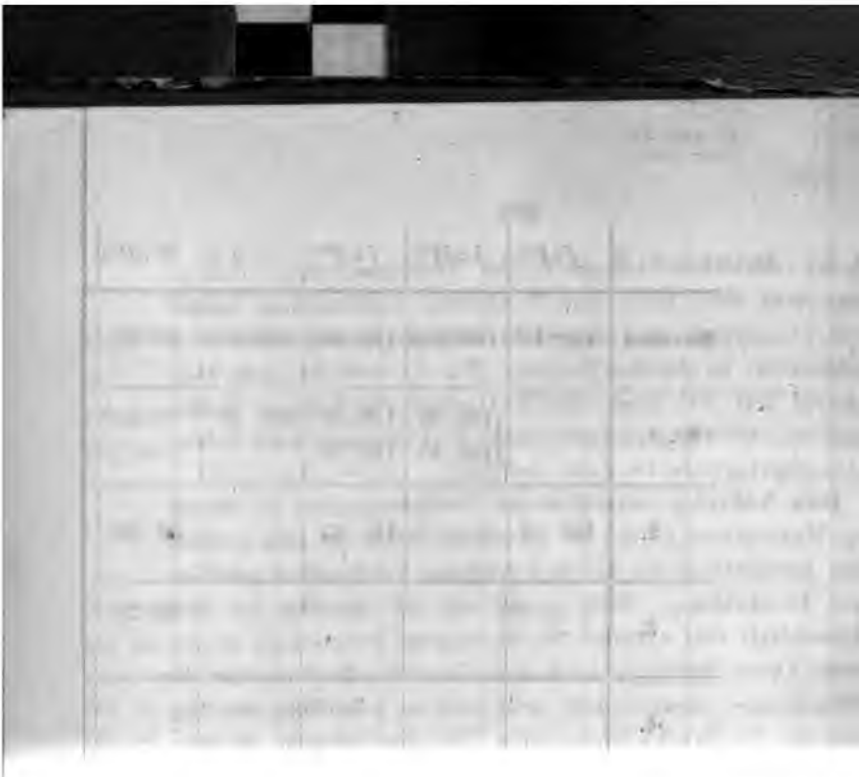
$$M : \underline{M} = 173° 4'$$
$$T : \underline{l} = 176° 51\tfrac{1}{2}'$$
$$z : \underline{f} = 174° 11'.$$

Die Axen c beider Individuen bilden den Winkel 173° 51'. Es kann zwei Modificationen von Zwillingen der beschriebenen Art geben, indem die Krystalle entweder mit den untern oder den obern PP-Flächen verbunden sind. Wenn die obern $P\underline{P}$ Verwachsungsflächen sind, so liegt bei normaler Stellung des obern Individuums (d. h. T vorne links, P zur Rechten hinabneigend) die einspringende Kante $M : \underline{M}$ auf der linken Seite des Krystalls. Sind die untern $P\underline{P}$ hingegen verwachsen, so liegt bei normaler Stellung des obern Individuums der einspringende Winkel auf M zur Rechten. Diese letztere Art der Zwillinge habe ich in der Druse nicht gefunden, sondern nur drei nach der ersten Art verwachsene. Es entspricht diese Thatsache genau der Art der Verwachsung, welche wir in der vorigen Mittheilung beim Anorthit gefunden haben.

Unsere Oligoklaszwillinge sind mit derjenigen Seite, wo der ausspringende Winkel $M : M$ liegt, angewachsen. Um in unserer Fig. 10 die einspringende Kante auf die rechte, sichtbare Seite zu bringen, konnte dem oberen Krystall selbstverständlich nicht die normale Stellung der Fig. 7 gegeben werden. Es mufste vielmehr T zur Rechten vorne liegen, P zur Linken hinabsinken (entsprechend der Anorthit-Figur 2). Die Verwachsungsebene entspricht für beide Individuen den oberen PP Flächen.

Die unter 1) und 3) aufgeführten Zwillingsgesetze fand

5° 33½'	116° 36'	175° 50½'	179° 9½'	177° 15'	173° 4'
			179 5	117 16	
	116 50	175 14			
					172 45
5					173 0
37					



ich an derselben Gruppe in der Weise vereinigt, dafs an eines von zwei nach dem 1. Gesetze verbundenen Individuen ein drittes nach dem 3. Gesetze angewachsen ist; oder bestimmter, an das im Zwilling (Fig. 8) links liegende Individuum legt sich nach dem 3. Gesetze ein ferneres Individuum an; die einspringende Kante liegt demnach nach aufsen, die ausspringende ist nicht sichtbar.

Das Auftreten verschiedener Zwillingsgesetze in derselben Verwachsung oder in derselben Druse ist eine sowohl beim monoklinen als bei den triklinen Feldspathen gewöhnliche Erscheinung. Sehr schön sah ich dieselbe bei dem Hyposklerit von Arendal (Krantz'sche Sammlung); in derselben Druse Zwillinge nach dem Gesetze »Drehungsaxe die Verticalaxe«, sowie nach dem andern »Drehungsaxe die Normale zur Brachydiagonalen«. Bei den ersteren, entsprechend den Carlsbader Feldspathzwillingen, liegen P und $\underline{x}$ neben einander, und es ist offenbar $\underline{x}$ weniger steil zur Verticalen geneigt als P.

In Bezug auf die Flächenbeschaffenheit unserer Oligoklase ist zu bemerken, dafs T besser ausgebildet ist als l, welch letztere Fläche sehr selten mefsbar sich darstellte. Unter den Endflächen ist x am wenigsten gut gebildet. Von den Viertelpyramiden ist u am besten gebildet und ausgedehnt namentlich bei den Zwillingen nach dem 2. Gesetze. o ist stets nur schmal, desgleichen z, s, p, n, e, g und k. Man bemerke in Fig. 10 die Zone $o:r:g$; ebenso sind tautozonal $p:r:u$. — Aufser den Spaltungsrichtungen parallel P und M beobachtete ich eine dritte parallel T.

Aus der beifolgenden Tabelle ersieht man die an 12 vesuvischen Oligoklasen mit dem Fernrohrgoniometer gemessenen Kantenwinkel.

(Hier folgt die Tabelle.)

No. 1. Zwilling, Drehungsaxe ist Kante $T:l$. An diesem Krystall wurden die fünf Fundamentalwinkel gemessen; es ist ein rechter, d. h. aus zwei rechten Hälften gebildeter Zwilling.

No. 2. Zwilling nach demselben Gesetz gebildet, doch ein linker Krystall, gleich Fig. 9.

No. 3. Desgleichen linker Krystall, s. Fig. 9*b*.

No. 4. Drehungsaxe die Normale zu *M*, albitischer Zwilling, sehr kleiner vortrefflicher Krystall.

No. 5. Nach dem gleichen Gesetze gebildeter Zwilling.

No. 6 ebenso.

No. 7. Derselben Art, trefflich gebildet, genau wie Fig. 8 und 8*a* darstellt.

No. 8. Zwilling »Drehungsaxe die lange Diagonale der Basis«; verwachsen mit einem albitischen Zwilling.

No. 9. Krystallgruppe gleicher Art. Die Gränze der Individuen läuft über *M*, *f*, (*z*), *T*, (*l*) andererseits über *u* und *y*. Auf letzterer Fläche ist die Gränze zwar sichtbar, doch fallen die Flächen *y* und $\underline{y}$ völlig in eine Ebene zusammen, wie die Theorie es verlangt.

No. 10, 11 und 12 sind Zwillinge nach dem Gesetze des Albits »Drehungsaxe die Normale zu *M*«, an welchen wegen ihrer fragmentarischen Beschaffenheit nur wenige Kanten zu messen waren. Bei 11 stofsen nicht $T:\underline{T}$ zur Zwillingsgränze zusammen, sondern $T:\underline{l}$, deren einspringende Kante hier gemessen werden konnte.

In Bezug auf die Einrichtung der Tabelle ist noch zu bemerken, dafs, wo in einer Horizontal-Columne zwei Reihen von Werthen übereinander stehen, die obere sich auf das eine, die untere sich auf das andere Zwillingsindividuum bezieht. An die Kanten der Einzelkrystalle $f:l$ bis $x:y$ schliefsen sich die Zwillingskanten an, zunächst $P:\underline{x}$, welche sich auf das Gesetz der Verticalaxe bezieht, dann diejenigen der sog. albitischen Zwillinge, endlich $M:\underline{M}$ am Zwilllinge Fig. 10. Die Differenzen der Messungen theils untereinander, theils von den berechneten Werthen sind einerseits durch Störungen in der Flächenbildung (denen namentlich *M*, *l*, *z*, *f*, zumal *x* unterliegen) zu erklären, andrerseits durch sehr schwachen Reflex der Flächen, wodurch der Beobachtungsfehler sich vergröfsert.

Genau, mefsbare Oligoklase waren bekanntlich bisher nicht vorgekommen, was mit der bemerkenswerthen Thatsache zusammenhängt, dafs aufgewachsene Krystalle dieser Species äufserst selten sind. Des Cloizeaux legt der Berechnung des Oligoklas-Systems die Marignac'schen Messungen des Sonnensteins von Tvedestrand zu Grunde, welchen er seine eigenen Bestimmungen des Oligoklas von Arendal hinzufügt. Zur Vergleichung mit den Winkeln des vesuvischen Oligoklas mögen hier die von Des Cloizeaux angegebenen Werthe unserer obigen Fundamentalkanten eine Stelle finden:

$P : T = 110^{\circ}\,55'$ $M : T = 118^{\circ}\,54'$ $P : M = 86^{\circ}\,10'$

$M : u = 121\,19'$ ($122^{\circ}\,0'$ am Ol. v. Ar. gem.) $P : u = 94^{\circ}\,13'$.

Die vesuvischen Oligoklase mit ihrer trefflichen Krystallbildung dürfen gewifs beanspruchen, in der Streitfrage, ob die Kalknatronfeldspathe selbständige Specien oder lediglich isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit seyen, berücksichtigt zu werden. Bisher konnte diese Diskussion nur vom chemischen Gesichtspunkte ausgeführt werden, da die Mineralien, auf deren Analysen man sich bei Entscheidung obiger Frage bezog, niemals genau mefsbare Krystalle zeigten, sogar meist nur krystallinisch spaltbare Massen darstellten. Anders liegt die Sache bei den neuen Oligoklasen, deren Form gleich genau bestimmbar wie diejenige des Albits und Anorthits ist. Es müfste dieselbe eine Zwischenstellung zwischen den Krystallformen dieser beiden letzteren behaupten, wenn die Zusammensetzung als eine isomorphe Mischung des reinen Natron- und des reinen Kalkfeldspaths könnte angesehen werden. Ja es müfste die Form des untersuchten Oligoklas derjenigen des Albits viel näher stehen als dem Anorthit, weil bei dem hohen Kieselsäure- und Natrongehalt und der zurücktretenden Kalkerde der Natronfeldspath in weit überwiegender Menge vorhanden seyn müfste als der kieselsäurearme Kalkfeldspath. Hiervon findet indefs das Gegentheil statt. Wenn überhaupt von einer Beziehung der fundamental verschiedenen Systeme des Albits und Anorthits die Rede seyn kann, so steht der Oli-

goklas dem letzteren weit näher als dem ersteren. Wie beim Anorthit neigt auch beim Oligoklas die *P*-Fläche nach derjenigen Seite hinab, wo vorne die stumpfere Combinationskante zwischen Längsfläche und rhomboïdischem Prisma liegt. Das verticale Prisma *Tl*, welches beim Albit durch *M* nur wenig schief abgestumpft wird, ist beim Oligoklas merkbar rhomboïdisch (wenngleich nicht so bedeutend wie beim Anorthit). Beim Albit wird das Prisma *MP* fast genau gerade abgestumpft durch die Flächen *e* und *n*, deren Kante demnach fast genau rechtwinklig; bei Oligoklas wie bei Anorthit bilden *e* : *n* den Winkel 90° 35′ und 90° 35¾′ (wie oben bereits bemerkt). Ueberhaupt ist nicht recht einzusehen, wie man sich eine Vermittlung der Formen des Anorthits und Albits denken solle. Zwischen den beiden wiedersinnig geneigten *P*-Flächen würde die monokline Stellung des *P* beim Orthoklas zu setzen seyn; und jedenfalls dieser letztere dem Albit in seiner Form näher verwandt erscheinen, als der Albit dem Oligoklas und Anorthit.

Die Auffindung des Oligoklas am Vesuv in ausgezeichneten Krystallen, der Nachweis bestimmter krystallographischer Eigenthümlichkeiten seines Krystallsystems scheint ein Beweis, dafs der Oligoklas als eine selbstständige Mineralspecies zu betrachten ist mit demselben Rechte wie Albit und Anorthit.

37. Ueber den Wollastonit vom Vesuv.

Monticelli erkannte zuerst dieses Mineral 1818 in den Auswürflingen der Somma und legte der Academie zu Neapel eine diese Auffindung betreffende Notiz vor, welche in demselben Jahre auch in der *Bibl. univ. de Genève* mitgetheilt wurde. Ausführlicher berichtete Monticelli in seinem mit Covelli gemeinsam verfafsten Werke *Mineralogia vesuviana* 1825 über den Wollastonit. Die hier gegebenen krystallographischen Angaben sind indefs sehr ungenügend und die in den betreffenden Figuren dargestellten Flächen sind mit solchen, welche wirklich an unserm Mineral auftreten, nicht sicher zu identificiren. Als begleitende Mineralien

werden in jenem Werke aufgeführt: Augit, Leucit, Glimmer, Idocras, Sarkolith, Kalkspath, Davyn, Zurlit (worunter wohl Humboldtilith verstanden wird). Die *Min. Ves.* führt als gewöhnliches Muttergestein des fast immer von gerundeten Körnern und Krystallen des Kalkspaths begleiteten Wollastonits ein körniges Aggregat von Augit, Leucit und Glimmer an.

Das Verdienst der krystallographischen Bestimmung des Wollastonits gebührt Brooke (d. Ann. Bd. XXIII, S. 363 Jahrg. 1831), welchem ein Handstück mit Krystallen von seltenster Vollkommenheit im Besitze des Dr. Sommerville zur Verfügung stand. Brooke führt gleichfalls die vier, in einer Zone liegenden, für den Wollastonit so charakteristischen Spaltungsrichtungen an, parallel *a* (am vollkommensten) *c*, *t* und *u* (s. Fig. 11, 11 *a* und *b*). Auch werden Zwillinge, bei denen *c* Zwillingsebene ist, erwähnt. Es ist seltsam, wie wenig Beachtung die von einer guten Zeichnung begleitete Brooke'sche Notiz namentlich in deutschen Lehrbüchern gefunden hat. Liest man in einem der ausgezeichnetsten derselben, dem Werke von Quenstedt, die krystallographische Beschreibung des Wollastonits, so sollte man glauben, es handle sich um ein in Bezug auf seine Form fast unbekanntes Mineral, nicht aber um ein solches, welches bereits vor mehreren Jahrzehnten genau gemessen und abgebildet worden ist. Der Grund dieser Ignorirung einer guten alten Angabe liegt vermuthlich in der aufserordentlichen Seltenheit deutlicher Wollastonit-Krystalle mit glänzenden Flächen.

Vor einigen Jahren beschrieb ich die in körnigem Gemenge mit Spadait als Einschlüsse in der Leucit-Nephelinlava vom Capo di bove bei Rom vorkommenden Wollastonitkrystalle (Geogn. mineralog. Fragm. a. Italien I. Zeitschrift d. d. geol. Ges. 1866, S. 528) und wies darauf hin, dafs die von Brooke gewählte Stellung, welche von Miller, Dufrésnoy, Des Cloizeaux adoptirt wurde, vortheilhafter mit einer andern zu vertauschen wäre, in welcher diejenige Fläche, welche die Rolle der Zwillingsebene spielt,

zur Querfläche wird. Diese Stellung wurde von Naumann in der trefflichen neuen Auflage seiner El. d. Min. angenommen. Auch Dana in der 5. Ausg. seines bewundernswerthen Werks giebt aufser andern eine neue Figur, welche den Wollastonit so darstellt, dafs die als Zwillingsebene fungirende Fläche zur Querfläche wird.

Die Sammlung in Neapel bewahrt eine Wollastonit-Druse mit Krystallen von untadelhafter Schönheit. Wie selten ein solches Vorkommen ist, geht schon daraus hervor, dafs in vielen Jahrzehnten, seit welchen von den Mineralsuchern in Portici und Resina die schönsten Stufen für die genannte Sammlung zurückgelegt werden, sich weder ein gleiches, noch auch nur ähnliches Stück gefunden hat. Ja, nach Scacchi's glaubhafter Vermuthung bildet jene Stufe, welche Brooke zu seinen Messungen gedient, die andere Hälfte der in Neapel befindlichen Druse, so dafs wir es demnach mit einem Unicum zu thun hätten. — Bei meinem Besuche in Neapel (Apr. 69) wurde nicht nur mein lang gehegter Wunsch erfüllt, jene Wollastonite zu sehen, sondern es wurde mir auch durch die Güte des Hrn. Scacchi ein ausgezeichneter Krystall zum Zwecke genauerer krystallographischer Untersuchung aus der Druse losgebrochen und verehrt. Der Krystall, wasserhell, mit trefflich spiegelnden Flächen, in der Länge etwa 1,5^{mm}, in der Breite nicht ganz 1^{mm} messend, ist in der Fig. 11 in schiefer Projection, 11 *a* und *b* in gerader, auf die Horizontalebene und auf die Längsfläche mit allen an demselben beobachteten Flächen dargestellt. Die Stellung ist dieselbe, in welcher ich (a. a. O.) die Krystalle von Rom gezeichnet. Die Flächenbuchstaben entsprechen den von Miller gewählten: *w* ist neu. Während bei der Darstellung des Römischen Wollastonits *s* als Grundprisma genommen wurde, ziehe ich es jetzt vor, durch *e* das Verhältnifs der Axen *a* und *b* bestimmen zu lassen; da in diesem Falle die Flächenformeln die möglichst einfachen werden, aufserdem die drei Axen in Bezug auf ihre Länge nicht allzu verschieden sind. Axenelemente des vesuvischen Wollastonits:

$a : b : c = 1{,}05317 : 1 : 0{,}96766.$

Axe a neigt sich nach vorne hinab, mit Axe c den Winkel $(a) = 95^\circ\,29'\,49''$ bildend.

Fundamentalwinkel:

$c : e = 133^\circ\,39'$. $c : f' = 120^\circ\,43'$. $e' : f = 141^\circ\,44'$.

Diese wie alle folgenden Winkel wurden mit dem Fernrohr-Goniometer gemessen. Beobachtete Flächen:

		Bezeichnung bei Des Cloizeaux
$e = (a : b : \infty c)$;	∞P	e^1
$s = (a : \frac{3}{4} b : \infty c)$;	$\infty P\frac{3}{4}$	$e^{\frac{3}{4}}$
$x = (a : \frac{1}{4} b : \infty c)$;	$(\infty P 2)$	$e^{\frac{1}{4}}$
$c = (a : \infty b : \infty c)$;	$\infty P\infty$	p
$u = (c : \infty a : \infty b)$;	oP	a^1
$v = (a : c : \infty b)$;	$-P\infty$	$a^{\frac{1}{2}}$
$w = (2a : c : \infty b)$;	$-\frac{1}{2}P\infty$	
$a = (2a' : c : \infty b)$;	$\frac{1}{2}P\infty$	h^1
$t = (a' : c : \infty b)$;	$P\infty$	o^1
$r = (\frac{1}{3}a' : c : \infty b)$;	$3P\infty$	$o^{\frac{1}{3}}$
$s = (\frac{1}{2}a' : c : \infty b)$;	$2P\infty$	$o^{\frac{1}{2}}$
$f = (a' : b : c)$;	P	d^1
$g = (a : c : \infty a)$;	$(P\infty)$	b^1
$m = (2a' : b : c)$;	$(P2)$	m
$n = (\frac{2}{3}a' : b : c)$;	$\frac{2}{3}P\frac{2}{3}$	$d^{\frac{1}{2}}$.

Folgendes sind die Neigungen der Kanten der schiefen Prismen resp. der Schiefendflächen zur Verticalaxe:

Vordere Seite		Hintere Seite		
w zur Verticalen	$60^\circ\,51'$	$m : m'$ oder a zur Verticalen		$69^\circ\,56'$
v » »	$44\;27$	$f : f'$ oder t » »		$50\;25$
		$n : n'$ » »		$37\;48\frac{1}{2}$
		s » »		$29\;44\frac{2}{3}$
		r » »		$20\;30\frac{3}{4}$

Da das Verhältnifs der Tangenten dieser Winkel sich nicht hinlänglich einfachen, ganzen oder gebrochenen Zahlen nähert, so ist es nicht thunlich, das System des Wollasto-

nits auf Axen zu beziehen, welche sich der Rechtwinkligkeit mehr noch nähern, als die oben angenommenen. Es mögen die aus den angegebenen Axenelementen berechneten, sowie einige an dem mir von Scacchi verehrten Krystall gemessenen Kanten folgen:

		Berechnet:	Gemessen:
$a : c'$		$= 110^0\ 4'$	
$a : g$		$= 132\ 45\frac{1}{3}$	
$a : m$		$= 137\ 44$	
$a : u$		$= 160\ 29$	
$a : v$		$= 114\ 23$	
$c : e$		$= 133\ 39^*$	
$c : f'$		$= 120\ 43^*$	
$c : g$		$= 93\ 57\frac{1}{3}$	
$c : m$		$= 104\ 42$	$104^0\ 37'$
$c : n'$		$= 132\ 48$	$132\ 50$
$c' : r$		$= 159\ 29\frac{1}{4}$	
$c' : s$		$= 150\ 15\frac{1}{3}$	
$c' : t$		$= 129\ 35$	
$c : u$		$= 95\ 29\frac{5}{6}$	
$c : v$		$= 135\ 33$	$135\ 29$
$c : w$		$= 119\ 9$	
$c : x$		$= 115\ 30$	
$c : z$		$= 145\ 3\frac{1}{2}$	$145\ 3$
$e : e'$	(vorne)	$= 87\ 18$	
$e : f'$		$= 141\ 44^*$	
$e : g$		$= 123\ 20\frac{1}{3}$	
$e : m'$	(Fig. 11 *b*)	$= 131\ 27$	$131\ 21$
$e : m$	do.	$= 134\ 19\frac{3}{4}$	
$e' : t$	do.	$= 116\ 5\frac{2}{3}$	
$e : u$		$= 93\ 47\frac{1}{2}$	
$e : v$		$= 119\ 31\frac{1}{3}$	$119\ 25$
$e : x$		$= 161\ 51$	
$e : z$		$= 168\ 35\frac{1}{2}$	$168\ 35$
$f : f'$		$= 106\ 34$	
$f : g$		$= 145\ 19\frac{2}{3}$	$145\ 12$
$f : n$		$= 167\ 55$	

	Berechnet:	Gefunden:
$f : n'$	$= 111° 34\frac{1}{2}'$	$111° 39'$
$f : m$	$= 163\ 59$	$163\ 56$
$f : v$	$= 93\ 54$	$93\ 59$
$f : u$	$= 124\ 28\frac{1}{2}$	$124\ 34$
$g : g'$ (über u)	$= 92\ 9$	
$g : m$	$= 161\ 20\frac{2}{3}$	
$g : n$	$= 133\ 14\frac{2}{3}$	
$g : t$	$= 120\ 34$	
$g : u$	$= 136\ 4\frac{1}{2}$	
$g : v$	$= 123\ 27\frac{1}{2}$	
$g : x$	$= 130\ 59$	
$g : z$	$= 116\ 59\frac{1}{2}$	
$m : m'$	$= 95\ 28\frac{1}{2}$	
$m : n$	$= 151\ 54$	
$m : u$	$= 131\ 52\frac{3}{4}$	
$m : v$	$= 107\ 47\frac{1}{2}$	
$m : z'$	$= 126\ 23\frac{1}{2}$	$126\ 22\frac{1}{2}$
$n : n'$	$= 118\ 38\frac{1}{3}$	$118\ 39$
$n : u$	$= 117\ 22$	
$n' : v$	$= 96\ 39$	
$n' : z$	$= 148\ 7\frac{3}{4}$	
$r : s$	$= 170\ 46$	
$r : u$	$= 105\ 1$	
$r : v$ (über c)	$= 115\ 2\frac{1}{4}$	
$s : t$	$= 159\ 19\frac{2}{3}$	
$s : u$	$= 114\ 14\frac{5}{6}$	
$s : v$ (über c)	$= 105\ 48\frac{1}{3}$	
$t : u$	$= 134\ 55$	
$t : v$	$= 94\ 52$	
$u : v$	$= 139\ 56\frac{5}{6}$	$139\ 58$
$u : w$	$= 156\ 21$	
$u : x$	$= 92\ 21\frac{5}{6}$	
$u : z$	$= 94\ 30\frac{1}{4}$	
$v : w$	$= 163\ 36$	
$v : x$	$= 107\ 54$	
$v : z$	$= 125\ 49$	

	Berechnet:
$x : x'$ (über c)	$= 51° 0'$
$z : x$	$= 150\ 26\frac{1}{2}$
$z : z'$ (über c)	$= 110\ 7.$

Die vorstehenden Winkelwerthe zeigen eine nahe Uebereinstimmung mit den älteren Messungen von Brooke und Scacchi, sowie mit den Angaben Des Cloizeaux's im *Manuel de Minéralogie.* Aufser den bei Betrachtung der Figuren resp. der Formeln sogleich in die Augen fallenden Zonen sind etwa noch folgende bemerkenswerth:

$v : z : m'$; $v : e : g'$; $x : g : a : f'$; $e : a : n'$; $e : g : t$;
$x : m : t : n'$; $x : n : s'$; $m : z : s$; $e : f' : s$; $n : r : z$; $w : e : m'$;
$u : e : f'$; $u : z : n'$; $u : x : m'$.

Während keine dieser Zonen mehr als vier Flächen enthält, ist es ein charakteristisches Merkmal des Wollastonit-Systems, dafs vier Zonen alle Flächen umfassen in der Weise, dafs Eine (c) in alle vier Zonen fällt, sonst aber keine Fläche derselben gemeinsam ist. Die erste Zone geht parallel der Axe b, die zweite der Axe c, die dritte und vierte den Kanten $c : g$ und $c : g'$.

Bekanntlich versuchte Rammelsberg (d. Ann. Bd. CIII, S. 282 bis 285) den Wollastonit auf die Form des Augits zurückzuführen und beide als isomorphe Mineralien zu betrachten. Zu diesem Zwecke wählte auch er ee' als verticales Hauptprisma (dessen Kante allerdings sehr nahe mit dem Hauptprisma des Augits übereinstimmt — 87° 5' Des Cloiz.), wandte dann aber v nicht, wie in obiger Darstellung nach vorne, sondern nach hinten, und nahm a als Basis. Während die Axen a und c des Augits den Winkel 106° 1' einschliefsen, würden sie sich nun beim Wollastonit unter 110° 4' begegnen; und während das Axenverhältnifs $a : b$ für beide Mineralien fast gleich ist, soll c Augit zu c Wollastonit sich verhalten $= 3 : 5$. Wenngleich die analoge Zusammensetzung beider Mineralien uns fast zwingt, gemeinsame Züge auch in ihren Krystallsystemen zu suchen, so erweisen sich letztere doch so verschieden, sowohl in den Winkeln als im Charakter des Zonenverbandes, dafs eine

nähere Uebereinstimmung, wie bei isomorphen Mineralien, in keiner Weise zu erzielen ist; wie denn auch die Spaltungsrichtungen ganz verschieden sind. Nach Des Cloizeaux verbieten auch die optischen Eigenschaften des Wollastonits denselben zur Gruppe der Augite zu stellen. — Die Ursache, weshalb die Krystalle der in der Sammlung zu Neapel befindlichen Wollastonitdruse wasserhell und glänzend, während die gewöhnlichen Wollastonit-Stufen des Vesuvs mattflächig und zum Theil zerstört sind, beruht in der verschiedenen Art des Muttergesteins. Dieſs ist gewöhnlich ein drusiges Gemenge von Glimmer, Augit, Granat mit Kalkspath in unregelmäſsigen Körnern und gerundeten Krystallen. Die Wollastonit-Krystalle aller dieser Massen sind an der Oberfläche mit einer weiſsen Rinde von kohlensaurem Kalk bedeckt, welcher wahrscheinlich aus der Zersetzung des Wollastonits selbst entstanden ist. Jene Druse frischer Krystalle wird hingegen umschlossen von einem fast dichten, schwarzen Gestein, einer leucitischen Lava ähnlich. Die mit Kohlensäure geschwängerten Gewässer konnten nicht mit gleicher Leichtigkeit zu dieser Druse dringen, wie in das mehr lockere Aggregat des gewöhnlichen Wollastonit-Muttergesteins.

Ein Wollastonitstück der Krantz'schen Sammlung zeigt bis 2 Centim. groſse Krystalle, welche mit farblosen, würfelähnlichen, sehr kleinen Kryställchen bedeckt sind. Die Untersuchung lieſs in denselben Humboldtilith erkennen, in der Combination des quadratischen Prismas mit der Basis. Diese klaren Humboldtilithe sind zum Theil in die Masse des groſsen tafelförmigen Krystalls eingesenkt.

38. Krystallisirter Lasurstein vom Vesuv.

Den Lasurstein in den Auswürflingen der Somma erwähnen bereits Monticelli und Covelli in ihrer *Mineralogia vesuviana p.* 302. Die Autoren kannten indeſs nur erdige Abänderungen von Haselnuſsgröſse in Kalkmassen eingehüllt. Interessant ist die Mittheilung, daſs bei der Eruption des Jahres 1822 eine Kalkbombe ausgeschleudert

wurde, welche kleine Körner (bis 4 Centim. grofs) von Lapislazuli enthielt. — Das Vorkommen von Lapis in Blöcken der Somma scheint wenig bekannt zu seyn (obgleich ihn auch Scacchi N. Jahrb. 1853, S. 257 aufführt), wenigstens sucht man eine dasselbe betreffende Angabe selbst in den neusten und vollständigsten Lehrbüchern vergeblich. Dennoch sind diese Funde keineswegs so selten. Die Sammlung in Neapel bewahrt faust- sogar kopfgrofse rundliche Massen von Lasurstein, umschlossen von körnigem, weifsem oder gelblichweifsem Kalkstein. Die Lasurmasse ist häufig von Kalk ganz durchdrungen, deshalb von lichtblauer Farbe und fast immer von erdiger Beschaffenheit. Bei der Seltenheit des Vorkommens von Lapislazuli-Krystallen scheint es mittheilenswerth, dafs unter den von Hrn. Dr. Krantz aus Neapel mitgebrachten Mineralien sich eine Lasurstein-Stufe befindet, welche von einer Kluftfläche durchspalten, auf dieser kleine, doch mit der Lupe deutlich erkennbare Krystalle zeigt. Die Form ist das Rhombendodekaëder, die Farbe tieflasurblau. Dunkler Glimmer ist als Einmengung in der erdig derben Lasurmasse zu erwähnen, welche von weifsem Kalkstein umschlossen wird [1]).

39. Orthit vom Vesuv.

Unter den vielen Mineralien unserer reichen heimischen Fundstätte Laach mufste bisher der Orthit das meiste Interesse erwecken; war es doch das einzige Vorkommen dieses durch seinen Cer-Gehalt ausgezeichneten Minerals in vulkanischem Gestein [2]). Um das isolirte Auftreten eines sonst ausschliefslich auf plutonische Gesteine beschränkten Minerals zu erklären, konnte man entweder annehmen, dafs die Unterschiede zwischen den Erzeugnissen plutonischer und vulkanischer Mineralbildung nicht in der Schärfe bestehen, wie man oft ausgesprochen; oder man konnte die Orthitführenden Auswürflinge Laach's für Bruchstücke älterer

1) Hr. Scacchi setzt mich mittelst gütiger brieflicher Mittheilung in Kenntnifs, dafs auch er in seiner Krystallsammlung ein deutliches Rhombendodekaëder von Lapislazuli vom Vesuv besitzt.

2) *Vergl. diese* Ann. Bd. CXIII, S. 281 bis 292.

plutonischer Felsmassen halten, welche bei der Eruption nur verändert worden wären. In diesem letztern Fall, welche für manche andere Auswürflinge unseres Sees Geltung hat, konnte die Ansicht, dafs das Cer nebst so vielen andern, selteneren Elementen nicht mehr eintrete in den Proceſs der neuen vulkanischen Mineralbildung, noch aufrecht erhalten werden. Weitere Untersuchungen der Erzeugnisse anderer vulkanischer Mineralfundstätten mufsten darüber belehren, ob der Orthit den vulkanischen und plutonischen Bildungen gemeinsam sey (wie z. B. der ihn fast stets begleitende Zirkon), oder ob er gleich ausschliefslich dem älteren Gebirge angehöre, wie etwa der Beryll, der als grofse Seltenheit zwar auch in Glimmerschiefer eingewachsen als Lava-Einschlufs bei Mayen beobachtet wurde, als vulkanische Bildung bisher indefs niemals gefunden wurde. Nachdem meine auf Orthit gerichteten Nachforschungen an vesuvischen Auswürflingen lange vergeblich gewesen, glückte es denselben in einem Handstück der mehr erwähnten Sammlung bei Hrn. Krantz zu entdecken. Indem auch vom Vesuv nun Mineralgemenge von Sanidin und Orthit nachgewiesen sind, verliert allerdings Laach die Ausschliefslichkeit des Besitzes des letzteren Minerals im Sanidingestein.

Der vesuvische Orthit ist demjenigen von Laach im Ansehen höchst ähnlich, von schwarzer Farbe, halb metallischem Glanze, tafelförmiger Ausbildung s. Fig. 12 und 12*a*. Wählen wir, wie bei den Laacher Krystallen, zz' als Grundprisma, M als Basis, so erhalten die vorkommenden Flächen folgende Bezeichnung

$z = (a : b : \infty c)$; ∞P

$T = (a : \infty b : \infty c)$; $\infty P \infty$

$M = (c : \infty a : \infty b)$; $0 P$

$r = (a' : c : \infty b)$; $P \infty$

$l = (\frac{1}{2}a' : c : \infty b)$; $2 P \infty$

$i = (2a' : c : \infty b)$; $\frac{1}{2} P \infty$

$o = (b : c : \infty a)$; $(P \infty)$

$y = (\frac{1}{2}a' : b : c)$; $2 P 2$

Von diesen Flächen ist *i* noch nicht bei den Krystallen von Laach, und das hintere schiefe Prisma *y* überhaupt noch nicht beim Orthit beobachtet worden. Beim Epidot ist indefs eine unserm *y* entsprechende Fläche von v. Kokscharow aufgefunden worden (s. Materialien Bd. III, S. 274). *y* ist leicht bestimmbar: es fällt nämlich in die Diagonalzone von *l* und aufserdem in die Zone $T : o : n$. Zur Vergleichung mit den an einem vesuvischen Orthit-Krystall angestellten Messungen mögen die aus den Axenelementen der Laacher Krystalle berechneten Winkel dienen.

	Vesuv	Laach
$T : z$	= 125° 14′	125° 26′
$T : z'$	= 125 11	» »
$z : z'$	= 109 34	109 8
$l : T$	= 154 0	154 0
$i' : T$	= 99 18	
$l' : z$	= 120 51	121 24
$z' : n$	= 150 43	150 36½
$r : l$	= 154 13	154 23
$r : T$	= 128 17	128 23
$z : i$	= 84 44	
$l : y$	= 143 circa	

Eine Eigenthümlichkeit des vesuvischen im Vergleiche zum Laacher Orthite (welche indefs möglicherweise auf die wenigen bis jetzt vom Vesuv vorliegenden Krystalle beschränkt ist), beruht in der vorherrschenden Entwicklung der hintern Schiefendflächen, während auf der vordern Seite nur die Basis vorhanden ist. Auch ist bei den vesuvischen Krystallen eine Spaltbarkeit parallel den Flächen $z z'$ vorhanden, welche ich bei denen von Laach nicht beobachten konnte. Die mir vorliegenden Orthit-Handstücke scheinen ursprünglich eine einzige gröfsere Bombe gebildet zu haben, welche aus einem grobkörnigen Aggregat von Sanidin, Sodalith, Nephelin, Hornblende, Melanit, Magneteisen, Zirkon besteht. Der gröfste unter den Orthiten dieser Bombe mifst etwa 6^{mm} in Höhe und Breite, die meisten sind sehr viel kleiner,

so dafs ihre Flächen nur mit Hülfe der Lupe deutlich zu erkennen sind. Nicht ganz leicht ist die Unterscheidung des Orthits von der mitbrechenden schwarzen Hornblende, welche im Querbruche denselben muschligen Bruch zeigt wie das Cer-Mineral. Jene Hornblende ist häufig von einem unübertrefflichen Glanz der Flächen, so dafs folgende mit dem grofsen Goniometer ausgeführte Messungen als genau gelten können. Der Krystall war eine Combination des verticalen Prismas TT' mit der schiefen Endfläche P und dem hintern schiefen Prisma oo', dessen Kante zur Verticalaxe nahe gleich geneigt ist, wie die Fläche P.

$T : T' = 124° 18'$ $\quad o : o' = 148° 30'$
$o : P = 145\ 29$ $\quad o : T = 111\ 3$
$o' : P = 145\ 29\frac{1}{2}$.

Das Muttergestein des vesuvischen Orthits trägt ein so durchaus vulkanisches Gepräge, dafs wier hier die für Laach statthafte Erklärung, die betreffenden Gesteine gehörten eigentlich dem Urgebirge an, nicht gelten lassen können, umsoweniger als unter den vesuvischen Auswürflingen Blöcke, welche als Urgesteine zu deuten sind, bei Weitem nicht die Rolle spielen wie zu Laach. Wenn wir nun auch alle die genannten Mineralien, welche dem Orthit associrt sind, auch im plutonischen Gesteine, z. B. im Syenit des südlichen Norwegens finden und hierdurch eine wesentliche Gleichartigkeit der Mineralbildung so fernliegender Epochen bewiesen wird, so bleibt als eine bedeutsame Differenz die so verschiedene Gröfse der betreffenden Krystalle übrig. Die geringere Intensität der die Mineralien bildenden Processe spiegelt sich in der oft fast nur mikroskopischen Gröfse dieser vulkanischen Mineralien. Wie verschwindende Bildungen sind die vulkanischen Orthite im Vergleiche zu den riesenhaften Krystallen dieser Species aus plutonischem Gesteine namentlich des Nordens, woselbst (Feldspathbruch von Naeskillen bei Arendal) ich einen Orthit von über sechs Zoll Gröfse sah! Das gleiche Verhältnifs verschiedener Gröfse beobachtet man auch in Bezug auf die Krystalle des Feld-

spaths, des Granats, des Zirkons, des Nephelins, des Mejonits (Skapoliths), Spinells, Magneteisens und fast aller andern vulkanischen Mineralien im Gegensatz zu den betreffenden Varietäten in plutonischen Gesteinen.

(Schluſs im nächsten Heft.)

VII. *Blitze ohne Donner; von Prof. Th. Hoh.*

In der Nacht vom 25. auf den 26. Juli sah ich, als ich nach Beendigung meiner Arbeit ans Fenster trat, aus dichten fast genau von West gegen Ost am nördlichen Himmel hinziehenden Wolken Blitze, welche, obwohl die Zikzakform nicht deutlich an ihnen zu erkennen war, doch lebhaft genug imponirten, um nicht für blofses Wetterleuchten erklärt werden zu dürfen. Auch das leiseste Geräusch hätte ich in der stillen Nacht wohl vernehmen müssen; es war aber keiner der sechs von mir zwischen $12\frac{1}{4}$ und $12\frac{3}{4}$ Uhr beobachteten Blitze vom geringsten Donner begleitet, auch nicht der stärkste, welcher genau um $12\frac{1}{2}$ Uhr aufleuchtete und mein über 20 Fufs tiefes Schlafzimmer bis in den Hintergrund erhellte. Obschon derartige Fälle nicht gerade selten sind, dient doch vielleicht meine Beobachtung zur bescheidenen Vermehrung der Gewitterstatistik.

Bamberg 31. Juli 1869.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1869. ANNALEN No. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXXVIII.

I. *Thermochemische Untersuchungen;* *von Julius Thomsen.*

(Dritter Abschnitt. Die beiden ersten Abschnitte finden sich S. 65 und S. 201 dieses Bandes.)

III. Ueber die Säuren des Schwefels und Selens.

Dieser Abschnitt enthält die Untersuchungen über die Neutralisation und die Avidität der Schwefelsäure und Selensäure, sowie über die Neutralisation der Unterschwefelsäure, der schwefligen und der selenigen Säure.

1. Die Schwefelsäure.

In dem ersten Abschnitt habe ich schon die Versuche bezüglich der *Neutralisation* des Natrons durch Schwefelsäure und der Reaction von Schwefelsäure auf schwefelsaures Natron mitgetheilt. Für die Neutralisationswärme habe ich gefunden

$$(\mathrm{Na\,Aq},\ \dot{\dot{\mathrm{S}}}\,\mathrm{Aq}) = 15689^{c},$$

und für die Wärmetönung bei der *Uebersättigung* des schwefelsauren Natron die folgenden Gröfsen:

a	$(\mathrm{Na\,\dot{\dot{\dot{S}}}\,Aq},\ a\,\dot{\dot{\dot{\mathrm{S}}}}\,\mathrm{Aq})$
$\frac{1}{4}$	$-\ 396^{c}$
$\frac{1}{2}$	$-\ 631$
1	$-\ 935$
2	$-\ 1176$
4	$-\ 1341$

Ich habe ferner mitgetheilt, dafs diese Werthe mit hinlänglicher Approximation durch die Formel

$$(\mathrm{Na\,\ddot{S}\,Aq},\ a\,\mathrm{\ddot{S}\,Aq}) = -\frac{a}{a+0{,}8}\,1650^{c},$$

ausgedrückt werden, und dafs sich demnach die zwischenliegenden Werthe mit hinlänglicher Genauigkeit berechnen lassen. Ich habe hier nur hinzuzufügen, dafs bei der Reaction von Natron auf schwefelsaures Natron keine mefsbare Wärmetönung eintritt, wie es aus dem folgenden Versuche hervorgeht:

$(\mathrm{Na\,\ddot{S}\,Aq},\ \mathrm{Na\,Aq})$

No.	$a=b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
57	450	20°,7	19°,853	19°,360	19°,600	-2^{c}	$\frac{1}{4}$	-8^{c}

Es ist hier $p = 13$ Grm. eines $q = 0$.

Bezüglich der *Avidität* habe ich ebenfalls in der genannten Abhandlung die nöthigen Versuche mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dafs die *Avidität der Schwefelsäure*, bezogen auf diejenige der Chlorwasserstoffsäure als Einheit, gleich 0,49 ist. Es ist demnach die Schwefelsäure in wäfsriger Lösung eine schwache Säure der Chlorwasserstoffsäure gegenüber: denn aus der Avidität folgt, dafs wenn 1 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure und 1 Aeq. Natron gleichzeitig wirkt, sich das Natron theilt zwischen der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure im Verhältnifs von 0,49 : 1: es bilden sich demnach $\frac{1}{3}$ Aeq. schwefelsaures Natron und $\frac{2}{3}$ Aeq. Chlornatrium.

Die Wärmeabsorption bei der Uebersättigung des schwefelsauren Natrons mit Schwefelsäure beträgt, wie oben angegeben, für das erste Aequivalent Schwefelsäure 935^{c}: von allen von mir untersuchten Säuren zeigt die Schwefelsäure die gröfste Wärmeabsorption bei der Reaction auf das entsprechende Natronsalz. Ich habe deshalb die Reaction der Schwefelsäure auf andere schwefelsaure Salze untersucht um über die Natur dieser Reaction etwas Genaueres zu erfahren, und werde jetzt die entsprechenden Versuche mittheilen.

Die Uebersättigung der schwefelsauren Salze mit Schwefelsäure wurde ganz in ähnlicher Art untersucht wie alle die vorhergehenden Reactionen. Gewöhnlich wurde $\frac{1}{4}$ Aeq. jedes der wirkenden Stoffe, jedes Aequivalent gelöst in 200 Aeq. Wasser, mit einander gemischt. In allen Fällen tritt eine Wärmeabsorption hervor. Die Versuche sind folgende:

$(\dot{R}\ddot{S}\,Aq,\ \ddot{S}\,Aq)$

No.	*R*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	pro Aeq.
58	K	16,2	16,275	16,357	16,088	—209c	$\frac{1}{4}$	—824c
		16,2	16,168	16,328	16,025	—203		
59	Am	17,2	17,325	17,326	17,133	—175	$\frac{1}{4}$	—706
		17,2	17,305	17,300	17,107	—178		
60	Mg	17,4	17,627	17,777	17,555	—135	$\frac{1}{4}$	—538
		17,4	17,650	17,988	17,675	—134		
61	Mn	17,4	17,832	17,550	17,565	—113	$\frac{1}{4}$	—452
		17,7	17,710	17,310	17,383	—113		
62	Fe	19,5	19,912	19,760	19,700	—110	$\frac{1}{4}$	—448
		19,5	19,812	19,362	19,445	—114		
63	Zn	17,0	17,325	17,433	17,260	—109	$\frac{1}{4}$	—440
		17,0	17,513	17,183	17,224	—111		
64	Co	19,5	19,560	18,713	19,069	— 57	$\frac{1}{7}$	—413
		19,6	19,780	18,423	19,025	— 61		
65	Ni	19,7	19,680	19,858	19,699	— 65	$\frac{1}{6}$	—396
		19,7	19,576	19,890	19,662	— 67		
66	Cu	18,2	17,500	18,010	17,663	— 88	$\frac{1}{4}$	—338
		18,4	17,485	17,922	17,617	— 81		

Die Berechnung geschieht nach der gewöhnlichen Formel. Es ist im Versuche No. 62 $p = 9{,}7$ Gr. und $q = 12^c$; in den übrigen Versuchen ist $p = 13$ Gr. und $q = 0$. In allen Versuchen ist $a = b = 450$ Gr. Wasser.

Wir erhalten demnach im Ganzen folgende Werthe:

R =	Na	K	Am	Mg	Mn
$(\dot{R}\ddot{S}\,Aq,\ \ddot{S}\,Aq) =$	—935c	—824c	—706c	—538c	—452c
R =	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
$(\dot{R}\ddot{S}\,Aq,\ S\,Aq) =$	—448c	—440c	—413c	—396c	—338c

In Worten lassen sich die Resultate folgendermafsen ausdrücken:

1) Die Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaure Salze in wäfsriger Lösung ist von einer Wärmeabsorption begleitet.
2) Die Gröfse dieser Wärmeabsorption richtet sich nach der Basis des Salzes; sie ist am *gröfsten* für das Natriumsalz und am *kleinsten* für das Kupfersalz.
3) Zwischen diesen beiden Metallen reihen sich die übrigen ein, ungefähr in der Ordnung, die der Affinität zwischen Schwefelsäure und den Basen entspricht.
4) Die Untersuchung über das Verhalten der Schwefelsäure zum Natronsalz zeigen, dafs die Wärmeabsorption eine mit der Säuremenge wachsende Gröfse ist.

Bei der Untersuchung über die Avidität der Schwefelsäure benutzte ich die Reaction der Schwefelsäure auf Chlornatrium und diejenige der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaures Natron: es zeigte sich im ersten Falle eine Entwickelung, im zweiten eine Absorption von Wärme. Ich habe nun versucht, ob dieses Phänomen auch bei andern Salzen als das Natronsalz stattfinde, und ob die Avidität von der Basis abhängig sey. Die Versuche umfassen demnach die Reaction der Schwefelsäure auf die Chloride der oben genannten 10 Metalle, und die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsauren Salze derselben Metalle.

Die Reaction der Schwefelsäure auf Chlormetalle. Die Versuche sind ganz in ähnlicher Art wie die vorhergehenden angestellt. Das Detail ist folgendes:

(R Cl Aq, S Aq)

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
67	K	18°,0 18,0	18°,085 18,048	17°,930 18,013	18°,090 18,116	77° 78	1/4	310
68	Na	16,0 15,9	16,840 16,860	16,428 15,600	16,716 16,313	78 84	1/4	324
69	Mg	17,8 17,8 18,0 18,0	18,049 18,250 18,362 18,365	18,162 18,140 18,180 18,150	18,222 18.312 18,380 18,370	118 119 112 116	1/4	465

No.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Aeq.
70	Mn	18,4 18,4	18,622 18,725	18,405 18,185	18,645 18,583	133c 131	¼	528
71	Fe	19,6 19,6	19,370 19,575	19,648 19,715	19,649 19,782	138 136	¼	548
72	Zn	17,8 17,8	18,520 18,152	18,620 18,400	18,710 18,420	139 142	¼	562
73	Co	18,2 18,2	18,580 18,623	18,822 18,685	18,848 18,800	144 144	¼	576
74	Ni	16,5 16,5	16,700 16,745	17,112 17,120	17,052 17,075	142 141	¼	566
75	Cu	18,2 18,2	18,400 18,352	18,068 18,030	18,390 18,350	155 158	¼	626

In den Versuchen No. 67 bis 68 ist $p = 13$ Gr. und $q = 0$, in den übrigen Versuchen ist $p = 9{,}7$ Gr. und $q = 12^c$, in allen Versuchen ist $a = b = 450$ Gr. Für die Reaction der Schwefelsäure aufs Natriumsalz ist der Werth 244c schon in der ersten Abhandlung gegeben. Die ganze Reihe wird dann:

R =	Na	K	Am	Mg	Mn
(R Cl Aq), $\ddot{S}$ Aq) =	244c	310c	324c	465c	528c
R =	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
(R Cl Aq, $\ddot{S}$ Aq) =	548c	562c	576c	566c	626c

Die Resultate lassen sich folgendermaafsen in Worten ausdrücken:

1) Die Reaction der Schwefelsäure auf in Wasser gelöste Chlormetalle ist von einer *Wärmeentwickelung* begleitet.
2) Die Gröfse der Wärmeentwickelung ist bei gleicher Säuremenge von dem Metall der Chlorverbindung abhängig; sie ist am *kleinsten* für die Natriumverbindung, am *gröfsten* für die Kupferverbindung.
3) Zwichen dem Natrium und dem Kupfer stellen sich die übrigen Metalle in derselben Reihenfolge wie bei

der Reaction der Schwefelsäure auf schwefelsaure Salze.

4) Die Versuche mit dem Natriumsalz haben gezeigt, dafs die Wärmeentwicklung mit der Menge der Schwefelsäure steigt.

Die Entwickelung von Wärme hat ihre Ursache in der stattfindenden Zersetzung der Chlorverbindung durch die mit einer gröfseren Neutralisationswärme begabten Schwefelsäure.

Die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf schwefelsaure Salze ist eine der vorhergehenden umgekehrte Reaction und sie ist wie zu erwarten von einer Wärmeabsorption begleitet, und für die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf das schwefelsaure Natron habe ich schon den Werth — 1682^c in den Abschnitt I gegeben. Die Versuche mit den übrigen schwefelsauren Salzen sind die folgenden:

(Ṙ S̈ Aq, H Cl Aq)

No.	*R*	*T*	t_a	t_b	t_c	*r*	*s*	pro Aeq.
76	K	16,9	17,105	17,328	16,778	—400^c	$\frac{1}{4}$	— 1594
		16,8	16,805	16,940	16,438	—397	$\frac{1}{8}$	
77	Am	17,6	17,722	17,248	16,078	—368	$\frac{1}{4}$	— 1480
		17,5	17,425	17,712	17,162	—372	$\frac{1}{8}$	
78	Mg	16,5	16,470	16,360	16,063	—321	$\frac{1}{4}$	1296
		16,4	16,740	16,252	16,132	—327	$\frac{1}{8}$	
79	Mn	17,5	17,600	17,112	17,005	—317	$\frac{1}{4}$	— 1264
		17,5	17,543	16,873	16,858	—315	$\frac{1}{8}$	
80	Fe	17,4	17,580	16,990	16,940	—311	$\frac{1}{4}$	1246
		17,4	17,642	16,850	16,900	—312	$\frac{1}{8}$	
81	Zn	17,4	17,755	17,526	17,302	—308	$\frac{1}{4}$	1232
		17,0	17,600	17,455	17,188	—308	$\frac{1}{8}$	
82	Co	18,2	18,476	18,260	18,175	—175	$\frac{1}{4}$	— 1218
		18,3	18,400	18,195	18,107	—173	$\frac{1}{8}$	
83	Ni	17,4	17,352	16,895	16,903	—199	$\frac{1}{4}$	— 1191
		17,4	16,965	16,790	16,660	—198	$\frac{1}{8}$	
84	Cu	16,5	16,502	16,752	16,315	—286	$\frac{1}{4}$	— 1191
		16,5	16,555	16,450	16,187	—287	$\frac{1}{8}$	

Es ist in diesen Versuchen $p = 13$ Gr., $q = 0$ und $a = b = 450$ Gr. Die Resultate sind:

$R =$	Na	K	Am	Mg	Mn
$(\dot{R}\,\ddot{S}\,Aq,\ H\,Cl\,Aq) =$	-1682^c	-1594^c	-1480^c	-1296^c	-1264^c

$R =$	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
$(\dot{R}\,\ddot{S}\,Aq,\ H\,Cl\,Aq) =$	-1246^c	-1232^c	-1218^c	-1191^c	-1146^c

oder in Worten ausgedrückt:

1) Die Reaction der Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsauren Salze ist von einer *Wärmeabsorption* begleitet.
2) Die Gröfse der Wärmeabsorption ist bei gleicher Säuremenge von der Basis des Salzes abhängig; sie ist am *gröfsten* für das Natronsalz, am *kleinsten* für das Kupfersalz.
3) Zwischen dem Natrium und dem Kupfer kommen die übrigen Metalle in derselben Reihenfolge wie bei den Reactionen der Schwefelsäure auf die schwefelsauren Salze und auf die Chlormetalle.
4) Die Versuche mit dem Natriumsalz haben gezeigt, dafs diese Wärmeabsorption mit der Menge der Chlorwasserstoffsäure wächst.

Die Absorption der Wärme hat ihre Ursache in der Zersetzung des schwefelsauren Salzes durch die mit einer geringeren Neutralisationswärme begabten Chlorwasserstoffsäure.

Die beiden letzten Reactionen sind einander gerade entgegengesetzt, und ich habe im Abschnitt I speciell für die Natriumverbindungen gezeigt, dafs deshalb die Differenz zwischen den entsprechenden Werthen der beiden Reihen gleich ist der Differenz in der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure auf die specielle Basis bezogen, oder dafs

$$(R\,Cl\,Aq,\ \ddot{S}\,Aq) - (\dot{R}\,\ddot{S}\,Aq,\ H\,Cl\,Aq) = (\dot{R}\,Aq,\ \ddot{S}\,Aq) - (\dot{R}\,Aq,\ H\,Cl\,Aq).$$

Es lohnt sich der Mühe, diese Differenzen theils unter sich, theils mit den älteren Bestimmungen von Favre und Silbermann zu vergleichen. Bekanntlich habe diese Experimentatoren die Neutralisationswärme der beiden Säuren mit den genannten 10 Basen bestimmt, und die Differenz zwischen diesen Gröfsen sollten demnach der obigen Differenz entsprechen. Es ist in der folgenden Tafel

$$A = (\dot{R}\,Cl\,Aq,\ \ddot{S}\,Aq)$$
$$B = (\dot{R}\,\ddot{S}\,Aq,\ H\,Cl\,Aq)$$
$$A - B = (\dot{R}\,Aq,\ S\,Aq) - (\dot{R}\,Aq,\ H\,Cl\,Aq)$$

ndem für den letzten Werth theils der aus obigen Versuchen resultirende, theils der aus Favre und Silbermann's Versuchen abgeleitete Werth angeführt ist. Man findet dann

R	A	B	$A - B$	
			Thomsen	Favre und Silbermann
Na	244^c	— 1682^c	1926^c	682^c
K	310	— 1594	1904	427
Am	324	— 1480	1804	1154
Mg	465	— 1296	1761	1220
Mn	528	— 1264	1792	840
Fe	548	— 1246	1794	1044
Zn	562	— 1232	1794	2148
Co	576	— 1218	1794	1406
Ni	566	— 1191	1757	1520
Cu	626	— 1146	1772	1304

Die vierte Spalte enthält die Werthe für die Differenz $A - B$ so wie sie aus meinen Versuchen folgten. Man sieht gleich, dafs für die acht letzten Metalle, von welchen sieben der Magnesiagruppe angehören, die Zahlen als gleich grofs betrachtet werden können, denn sie weichen vom Mittel 1783^c nur um $+ 24^c$ und $- 26^c$ ab; für die Alkalimetalle fallen diese Zahlen etwas höher aus, ungefähr um 1 Proc. der Neutralisationswärme. Dieses stimmt auch mit der Erfahrung überein: denn schon in den ersten Stadien der thermochemischen Untersuchungen hatte Hess gefunden, dafs bei den doppelten Zersetzungen zweier Salze keine

Wärmetönung eintritt, wenn die gebildeten Verbindungen in Lösung bleiben; er nannte dieses Phänomen *Thermoneutralität*, und ich habe schon vor 15 Jahren (d. Ann. Bd. 88, S. 361) die theoretische Begründung desselben gegeben. Es folgt aus diesem Phänomen, dafs eine constante Differenz in der Neutralisationswärme der Säuren der beiden Salzen stattfindet; aber die Differenz $A - B$ ist eben die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Säuren, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Meine schärferen Bestimmungen scheinen darauf hinzudeuten, dafs diese Differenz nur constant ist für die Glieder jeder (isomorphen) Gruppe von Basen, dafs sie aber mit der Art der Basis wechselt. Für die Basen der Gruppe R^2O^3 ist die Differenz eine ganz andere, wie ich später in einem speciellen Aufsatz zeigen werde.

Vergleichen wir die Zahlen der vierten Spalte mit denjenigen der fünften, so zeigt sich ein sehr grofser Unterschied. Während die von mir bestimmten Werthe sich einander sehr nähern, ist ein Unterschied von 1700^c zwischen den einzelnen Gliedern der von Favre und Silbermann bestimmten Zahlen. Bedenken wir ferner, dafs eine der Bestimmungen, bei welchen die Abweichung sehr grofs ist, nämlich die Zahl für Natrium, von mir nach zwei ganz verschiedenen Methoden, direct und indirect, bestimmt worden ist und die Zahlen 1926 und 1949^c gegeben hat, während F. und S. nur 682^c gefunden haben, so unterliegt es keinem Zweifel, dafs die von den genannten Forschern bestimmten Werthe falsch sind. Die Ursache der grofsen Fehler in diesen Bestimmungen liegt in der Anwendung des sogenannten *Quecksilber-Calorimeters, welches für genaue Bestimmungen durchaus nicht anwendbar ist*; ich werde die Sache später näher besprechen.

Die drei eben mitgetheilten Versuchsgruppen lassen sich nun benutzen für die Untersuchung *über den Einfluſs der Basis auf die Avidität der Säuren* und speciell auf die Avidität der Schwefelsäure im Verhältnifs zur Chlorwasserstoffsäure. Die Untersuchung wird ganz in der Art geführt,

wie ich es im Abschnitt I gelehrt habe; es handelt sich namentlich nur darum zu bestimmen, wie grofs die Zersetzung in den einzelnen Fällen sey, wenn z. B. ein Aequivalent Chlorwasserstoffsäure auf ein Aequivalent schwefelsaures Salz der verschiedenen Basen einwirkt. Freilich würde es für die genaue Lösung dieses Problems nothwendig seyn, die Variation der Wärmetönung bei der Uebersättigung der schwefelsauren Salze mit Schwefelsäure je nach der Menge der Säure zu kennen; man kann aber sicher, ohne einen bemerkenswerthen Fehler zu machen, die Variation proportional derjenigen für das schwefelsaure Natron setzen, so dafs die Wärmeabsorption bei gleicher Säuremenge sich verhalten würde zu derjenigen des Natronsalzes, wie die Wärmeabsorptionen bei den Reactionen von einem Aequivalent Schwefelsäure auf ein Aequivalent des fraglichen Salzes und des Natronsalzes: z. B. die Wärmeabsorption bei Reaction von zwei Aequivalenten Schwefelsäure auf ein Aequivalent schwefelsaures Zinkoxyd wäre demnach

$$-\frac{440}{935}1176^c = -552^c,$$

indem 1176^c die Wärmeabsorption bei Einwirkung von 2 Aequivalenten Schwefelsäure auf 1 Aequivalent schwefelsauren Natron ist.

Die folgende Tabelle enthält die hierher gehörigen Werthe, es bezeichnet:

A = (R Cl Aq, $\ddot{S}$ Aq)

B = ($\dot{R}$ $\ddot{S}$ Aq, H Cl Aq)

$A - B$ = ($\dot{R}$ Aq, $\ddot{S}$ Aq) — ($\dot{R}$ Aq, H Cl Aq)

C = ($\dot{R}$ S Aq, $\ddot{S}$ Aq)

D = die Gröfse der Zersetzung bei der Reaction B.

E = die daraus abgeleitete Avidität der Schwefelsäure.

R	A	B	A—B	C	D		E
Na	244[e]	—1682[e]	1926[e]	—935[e]	0,67		
K	310	—1594	1904	—824	0,65	0,66	0,515
Am	324	—1480	1804	—706	0,65		
Mg	465	—1296	1761	—538	0,59		
Mn	528	—1264	1792	—452	0,59		
Fe	548	—1246	1794	—448	0,58		
Zn	562	—1232	1794	—440	0,57	0,58	0,724
Co	576	—1218	1794	—413	0,57		
Ni	566	—1191	1757	—396	0,58		
Cu	626	—1146	1772	—338	0,56		

Die Betrachtung der Spalte *D* zeigt, dafs die Gröfse der Zersetzung gleich grofs ist, es mag 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure auf 1 Aeq. schwefelsaures Natron, Kali oder Ammoniak einwirken; in allen drei Fällen wird 0,66 Aeq. des Salzes zersetzt. Wenn dagegen 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure auf ein Aequivalent der schwefelsauren Salze der Magnesiagruppe einwirkt, wird ein geringerer Theil des Salzes, 0,58 Aequivalent, zersetzt. Da nun die Avidität der Schwefelsäure, auf diejenige der Chlorwasserstoffsäure als Einheit bezogen, durch das Verhältnifs des unzersetzten zum zersetzten Theil des schwefelsauren Salzes bestimmt wird, so ist demnach die Avidität in den beiden Fällen

$$\frac{0,34}{0,66} = 0,515 \text{ und } \frac{0,42}{0,58} = 0,724.$$

Die Avidität der Schwefelsäure ist demnach in den Alkalisalzen gröfser als in den Salzen der Magnesiareihe, in jeder einzelnen Gruppe aber als eine constante Gröfse zu betrachten.

Ich habe im Abschnitt I bei der Untersuchung über das Berthollet'sche Affinitätsgesetz die Affinität der Schwefelsäure im Natronsalz genau untersucht und den Werth 0,49 gefunden; es ist deshalb ziemlich wahrscheinlich, dafs das Mittel der Avidität der Schwefelsäure in den Alkalisalzen 0,5 ist oder gerade $\frac{1}{2}$ derjenigen der Chlorwasserstoffsäure; mit voller Schärfe lassen sich diese Gröfsen nicht bestimmen. Wäre die Gröfse der Zersetzung 0,667 anstatt 0,66, so würde die Avidität gerade $\frac{1}{2}$ für die Alkalisalze; wäre

Q	(Na Aq, 2 Q Aq)
SO^3	14754[c]
$Se\,O^3$	14767
SO^2	15870
$Se\,O^2$	14772

3. Die Avidität der Schwefelsäure ist 0,49 derjenigen der Chlorwasserstoffsäure, und die Avidität der Selensäure liegt derjenigen der Schwefelsäure sehr nahe.

4. Die Avidität der Schwefelsäure (und wahrscheinlich auch diejenige der andern Säuren) ändert sich mit der Natur der Basis; für die Gruppe der Alkalien ist sie im Mittel 0,51, für die Oxyde der Magnesiareihe ist sie im Mittel 0,72.

5. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die normalen Salze der Alkali- und der Magnesiareihe zeigt sich eine Wärmeabsorption, die mit der Menge der Säure sich einem Maximum nähert. Die Gröfse der Wärmeabsorption ist bei gleicher Säuremenge am gröfsten für das Natronsalz und am kleinsten für das Kupfersalz.

6. Auch bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsauren Salze tritt eine Wärmeabsorption ein, dagegen zeigt sich eine Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die gelösten Chlormetalle; die Gröfse der Wärmetönung ist verschieden für die verschiedenen Basen, die aber eine ganz ähnliche Reihe bilden wie sub 5 angegeben. Die Ursache dieser Wärmetönungen ist die eintretende chemische Zersetzung.

7. Die Differenz der sub 6 gedachten Wärmetönungen ist gleich der Differenz in der Neutralisationswärme der beiden Säuren, bezogen auf die fragliche Basis.

8. Die von Favre und Silbermann bestimmten Neutralisationswärmen der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure mit den verschiedenen Basen sind mit bedeutenden Fehlern behaftet.

Kopenhagen, im August 1869.

II. *Mineralogische Mittheilungen;* *von G. vom Rath.*

(Schluſs von S. 496).

40. Ueber Humitkrystalle des zweiten Typus vom Vesuv.

Zu den wichtigsten und merkwürdigsten Arbeiten, durch welche die Mineralogie in den letzten Jahrzehnten bereichert worden ist, gehört unzweifelhaft Scacchi's Abhandlung über den Humit (d. Ann. 3. Ergänzungsband, S. 161 bis 184, 1851). Es wird uns durch dieselbe die Kenntniſs eines überaus flächenreichen Systems erschlossen, dessen Krystalle drei verschiedene Ausbildungsweisen, Typen, zeigen. Bereits Marignac, dem wir so viele schöne und wichtige Entdeckungen verdanken, hob die verschiedenartige Ausbildungsweise der Humitkrystalle hervor, im Jahre 1846 (s. *Archives d. sciences phys. et natur. T. IV, p.* 152 bis 157, 1847), ohne indeſs die drei Krystallmodificationen so bestimmt zu unterscheiden, wie Scacchi, dem ein ungleich reicheres Material zu Gebote stand. Jeder dieser Typen ist durch bestimmte Flächen ausgezeichnet, welche fast sämmtlich von denen der andern verschieden sind. Wohl lassen sich sämmtliche Flächen des Systems auf dieselbe Grundform zurückführen; während dieſs aber für die Flächen ein und desselben Typus mittelst einfacher Ableitungszahlen geschieht, ist es in Bezug auf die Flächen verschiedener Typen nur durch mehr oder weniger verwickelte Zahlen möglich. Wählen wir für die Krystalle eines jeden Typus diejenigen Grundformen, durch welche sich die zugehörigen Flächen am einfachsten darstellen lassen, so haben dieselben das Verhältniſs zweier Axen gleich, während die dritten Axen in den drei Typen sich verhalten wie die Zahlen 45 : 63 : 35. Die Verschiedenheit dieser drei Typen, welche bald auch durch Rammelsberg in chemischer Hinsicht bestätigt wurde, ist eine in der Mineralogie bisher fast einzig dastehende

Thatsache, so dafs Scacchi nicht ohne Grund bemerkt, dafs die jetzigen krystallographischen Kenntnisse nicht ausreichten, um die Ursache jener aufsergewöhnlichen Erscheinung anzugeben. So wenig aus den bisher bekannten krystallographischen Gesetzen die Typen des Humits sich erklären lassen, so wenig sind an andern natürlichen (mit Ausnahme des Dimorphins nach Scacchi) oder künstlichen krystallisirten Verbindungen ähnliche Thatsachen bisher wahrgenommen worden, welche eine Mehrheit der Typen wie ein allgemeineres krystallographisches Gesetz betrachten liefsen. Zu einer Zeit als nur vom kohlensauren Kalk eine Heteromorphie bekannt war, mufste die Thatsache vollkommen räthselhaft erscheinen, dadurch aber, dafs dieselbe Eigenschaft an einer so grofsen Zahl von Körpern, zusammengesetzten wie einfachen, aufgefunden wurde, ist jene Thatsache zwar nicht erklärt, aber sie ist zu einer allgemeineren Naturerscheinung geworden. Die Heterotypie des Humits ist indefs eine isolirte Thatsache geblieben.

In der längeren Reihe von Jahren seit Scacchi's denkwürdiger Arbeit ist nur ein wesentlicher Beitrag zur krystallographischen Kenntnifs des Humits erschienen, von Fr. Hessenberg (Mineralog. Not. I. Forts., S. 14 bis 20; 1858). Hessenberg behandelt zunächst die damals noch streitige Frage, welchem Krystallsystem der Humit angehöre, ob dem monoklinen nach der Ansicht Phillips, oder dem rhombischen nach der Untersuchung Marignac's und Scacchi's, und entscheidet sich für letzteres. Seine Zeichnungen der dreierlei Typen in schiefen Projectionen waren um so verdienstvoller, als die trefflichen Figuren, welche Scacchi's Aufsatz beigegeben sind, nur gerade Projectionen darstellen. Solche Zeichnungen, so genügend sie für denjenigen sind, der mit dem äufsern Ansehen der Krystalle vertraut ist, so wenig vermögen sie eine deutliche Anschauung dem zu geben, der die Krystalle nicht kennt. Ich glaube dafs diefs, verbunden mit der relativen Seltenheit etwas gröfserer, deutlicher Humitkrystalle, die Ursache ist, weshalb nur sehr wenige Mineralogen eine einigermaafsen

genaue Vorstellung der drei Humittypen besitzen. Hessenberg beschreibt ein an Krystallen des II. Typus bisher nicht beobachtetes Zwillingsgesetz, welches nach Scacchi auf den I. und III. Typus beschränkt ist, und welches zu erwähnen wir unten noch Gelegenheit haben werden. — Es kann meine Absicht nicht seyn, weder über den Humit im Allgemeinen noch über einen Typus im Besondern vollständige Mittheilungen zu machen. Dieſs einer spätern Zeit vorbehaltend, haben wir es jetzt nur mit den Krystallen eines einzigen Auswürflings der Krantz'schen Sammlung zu thun, welche mehrere neue Thatsachen erkennen lassen, und in der That in ihrer polysynthetischen Verwachsung zu den merkwürdigsten Erscheinungen der Mineralogie gerechnet werden können. — Der Auswürfling stellt ein fast reines Aggregat von körnigem Kalke dar. Eine Neigung zum schiefrigen Gefüge wird dadurch hervorgebracht, daſs der Kalkspath in verschiedenen Lagen eine etwas verschiedene Farbe besitzt, theils ganz rein, theils mit äuſserst kleinen Periklas-Körnchen streifenweise erfüllt ist. Die Humitdruse öffnet sich entsprechend der Parallelstructur des Handstücks, und umschlieſst die zierlichsten prismatischen Krystalle von lichtgelblicher Farbe mit einem Stich ins Braune, in Begleitung von Kalkspath-Krystallen mit matten gerundeten Flächen. Die Humite sind sämmtlich Zwillinge oder Drillinge, deren polysynthetische Zusammensetzung wir an einem treu nach der Natur gezeichneten Krystall Fig. 13 darlegen wollen. Die Figur ist eine gerade Projection auf eine Ebene normal zu derjenigen Richtung, in welcher der Krystall zur Säule ausgedehnt ist. In der Zone der verticalen Flächen bemerkt man drei einspringende Kanten, welche den Gränzen der drei Individuen entsprechen. Noch eine vierte verticale Zwillingsgränze ist vorhanden zwischen den Flächen *A* und *e*, sie ist aber nicht durch eine einspringende, sondern durch eine ausspringende Kante bezeichnet. Wie diese vier Gränzlinien es schon andeuten, zerfällt unser Krystall in vier Stücke, von denen zwei von einander getrennt, zweien Individuen angehören, während die beiden andern,

gleichsam durch eine schmale Brücke am Scheitel der Gruppe verbunden, ein und dasselbe Individuum bilden. Das letztere herrschende Individuum ist in der Zeichnung nicht schraffirt, während die beiden andern durch eine horizontale resp. verticale Schraffirung bezeichnet sind. Bei der Deutung der Flächen der Zuspitzung werden wir durch einspringende Kanten nicht unterstützt, da hier sämmtliche neun Flächen in ausspringenden Kanten sich begegnen. Diefs nebst der Kleinheit des ganzen Gebildes (der gröfsere Querdurchmesser des in der Figur dargestellten Zwillingsprismas beträgt kaum mehr als $\frac{1}{3}^{mm}$) machten die Erkennung der Gruppe zu einer ebenso schwierigen wie anziehenden Aufgabe. Um unsern verwickelten Drilling vollkommen zu verstehen, wollen wir zunächst ein einfaches Individuum Fig. 14 und 14*a*, von denjenigen Flächen umgränzt, welche auch in unserer Gruppe erscheinen, dann einen symmetrisch ausgebildeten Durchkreuzungszwilling Fig. 15 und 15*a* betrachten. Nicht leicht zu entscheiden ist die Frage, wie die Krystalle des Humits zu stellen sind. Zwei Gesichtspunkte können hier leitend seyn, und eine verschiedene Aufstellung rechtfertigen: die Hemiëdrie und die Zwillingsbildung. Gewisse Combinationsgestalten des Humits, und zwar namentlich des zweiten und dritten Typus, unterliegen bekanntlich einer eigenthümlichen Hemiëdrie, welche rhombische Octaëder in schiefe rhombische Prismen verwandelt. Als Beispiel für diese Art der Hemiëdrie pflegte man früher vorzugsweise den Wolfram anzuführen. Doch gelang es Hrn. Des Cloizeaux, nach gefälliger brieflicher Mittheilung, durch die optische Untersuchung eines in dünnen Platten durchsichtigen Wolframkrystalls von Bagewka im Ural den monoklinen Charakter nachzuweisen und so das Ergebnifs seiner frühern goniometrischen Messungen, an kleinen Krystallen der Umgebung von Limoges angestellt, zu bestätigen. Demnach würde der Humit wohl jetzt das einzige Beispiel der oben erwähnten Hemiëdrie seyn. Will man nun diesen durch Hemiëdrie entstandenen schiefen Prismen eine analoge Stellung geben, wie den schiefen Prismen (Hemipyramiden) des mo-

noklinen Systems, so mufs man sie natürlich so wenden, dafs ihre schiefen Kanten in einer der Längsfläche parallelen Ebene liegen. Diese Stellung wählte Scacchi, und ihm folgten Hessenberg und Des Cloizeaux. Eine andere Stellung ergiebt sich indefs, wenn man sich durch die Zwillingsbildung leiten läfst. Der Humit gehört nämlich zu denjenigen Mineralien, welche, gleich dem Aragonit, Weifsbleierz, Strontianit, Kupferglanz etc., ein Prisma von nahe 120° besitzen und, indem sie eine oder beide Flächen dieses Prismas zu Ebenen der Zwillingsverwachsung nehmen, eine gewisse Hinneigung zur hexagonalen Ausbildung erkennen lassen. Das reiche System des Humits besitzt sogar in derselben Zone zwei Prismen jener Art, welche bei verschiedenen Typen als Zwillingsebenen fungiren. Man ist nun bei den genannten Mineralien fast allgemein übereingekommen, die Krystalle so zu stellen, dafs jene Prismen von nahe 120° zu verticalen Prismen werden. Ist diese Stellung für den Olivin bisher nicht allgemein adoptirt, so geschah es, weil man die Zwillinge dieses Minerals noch nicht kannte, als man sich für eine bestimmte Aufstellung entschied. Welch andere Stellung könnte für den Aragonit, das Weifsblei etc. naturgemäfser seyn, als diejenige, in welcher bei der Drillingsverwachsung eine Analogie mit dem hexagonalen System hervortritt? Sind zugleich die Krystalle verlängert in der Richtung des Zwillingsprismas, wie es bei den in Rede stehenden Humiten der Fall ist, so wird man nur mit Widerstreben darauf verzichten, jene Richtung zugleich zur Verticalen zu machen.

Diese letztere Erwägung mag es für den vorliegenden Fall rechtfertigen, die prismatisch verlängerten Krystalle unserer Humite des Typus II mit Rücksicht auf ihre Zwillingsverwachsung aufrecht zu stellen, um so mehr, da dieselben jene oben erwähnte monokline Hemiëdrie nicht zeigen. Diese Stellung wähle ich lediglich zum Zwecke des Verständnisses unserer Gruppe, da ich glaube, dafs dasselbe dadurch erleichtert werde, ohne in Bezug auf das Für und

Wider der einen oder der andern Aufstellung eine Entscheidung zu wagen.

Die Fig. 14 und 14*a* zeigen einen einfachen Humitkrystall mit holoëdrischer Ausbildung, wie denn unsere Gruppe zwar ein recht unregelmäfsiges Auftreten der Flächen zeigt, nicht aber jene Hemiëdrie, welche nach Scacchi die Krystalle des zweiten Typus »fast immer« auszeichnet. In Scacchi's Aufstellung würde die Fläche *A* Basis, die Prismen ee^2 zu Längsprismen werden. Die Flächenbuchstaben sind die von Scacchi angewandten, s. a. a. O. Tafel II, Fig. 2, 4, 6, 7. I sind die Formeln der Flächen in Bezug auf die Stellung unserer Fig. 14; II in Bezug auf die von Scacchi gewählte Stellung mit Hinzufügung der Bezeichnung von Des Cloizeaux.

	I.		II.	
$A = (a : \infty b : \infty c)$;	$\infty \breve{P} \infty$	$(c : \infty a : \infty b)$;	oP;	p
$e = (a : 3b : \infty c)$;	$\infty \breve{P} 3$	$(3a : c : \infty b)$;	$\frac{1}{3}\breve{P}\infty$;	$a^{\frac{1}{3}}$
$e^2 = (a : b : \infty c)$;	∞P	$(a : c : \infty b)$;	$P\infty$;	a^1
$r = (\frac{2}{7}a : 2b : c)$;	$\frac{7}{2}\breve{P}7$	$(7a : \frac{7}{2}b : c)$;	$\frac{2}{7}\bar{P}2$;	$b^{\frac{2}{7}}$
$r^2 = (\frac{2}{5}a : 2b : c)$;	$\frac{5}{2}\breve{P}5$	$(5a : \frac{5}{2}b : c)$;	$\frac{2}{5}\bar{P}2$;	$b^{\frac{1}{2}}$
$r^3 = (\frac{2}{3}a : 2b : c)$;	$\frac{3}{2}\breve{P}3$	$(3a : \frac{3}{2}b : c)$;	$\frac{2}{3}\bar{P}2$;	$b^{\frac{1}{3}}$
$i = (\frac{1}{2}a : c : \infty b)$;	$2\breve{P}\infty$	$(2b : c : \infty a)$;	$\frac{1}{2}\bar{P}\infty$;	$e^{\frac{1}{2}}$

Bei den Naumann'schen Formeln ist zu berücksichtigen, dafs die Längsaxe *a* Makrodiagonalaxe. *b* Brachydiagonalaxe ist. Die Formeln, welche Scacchi selbst a. a. O. S. 163 bis 166 für obige Flächen giebt, stimmen genau überein mit unseren Formeln unter I, denn Scacchi bezeichnet die Verticalaxe mit *a*, die auf den Beschauer gerichtete mit *b*, die Queraxe mit *c*.

Von über vierzig an der Gruppe Fig. 13 ausgeführten Messungen wurden als Fundamentalmessungen ausgewählt.

$$A : e^2 = 109° 3' \text{ und } A : r^2 = 125° 50'.$$

Hieraus ergiebt sich das Verhältnifs der Axen, auf welche sich die Formeln I beziehen.

$a : b : c = 1 : 0{,}345304 : 0{,}318131 = 2{,}89600 : 1 : 0{,}921307.$

Aus vorstehenden Axenelementen berechnen sich folgende Winkel:

$A : e$	$= 136^\circ\ 2'/3$	$e^2 : r^2$	$= 120^\circ\ 46\frac{1}{2}'$
$A : i$	$= 122\ 28$	$e^2 : r^3$	$= 119\ 31$
$A : r$	$= 135\ 19\frac{1}{2}$	$i : i'$	$= 115\ 4$
$A : r^3$	$= 113\ 26$	$i : r$	$= 157\ 0$
$e : e^2$	$= 153\ 2\frac{1}{3}$	$i : r^2$	$= 159\ 19$
$e : i$	$= 112\ 43\frac{1}{2}$	$r : r$ (vorne)	$= 145\ 46$
$e^2 : i$	$= 100\ 5\frac{1}{2}$	$r^2 : r^2$ (vorne)	$= 140\ 20\frac{2}{3}$
$e : r$	$= 135\ 43\frac{1}{2}$	$r^2 : r^2$ (über r^3)	$= 108\ 20$
$e : r^2$	$= 131\ 3$	$r^3 : r^3$ (vorne)	$= 134\ 51$
$e : r^3$	$= 123\ 33\frac{1}{3}$	$r : r_{,}$ (über $r^2\ r^3$)	$= 89\ 21$
$e^2 : r$	$= 120\ 40\frac{1}{2}$		

Einfache Krystalle wie Fig. 14 bot die Druse nicht dar: vielmehr sind dieselben zu Durchwachsungszwillingen (oder häufiger noch Drillingen) verbunden, deren Zwillingsebene eine Fläche des vertikalen Prismas $(a : 5b : \infty c)$, $\infty \breve{P} 5$ ist. Es ist das Prisma, welches Scacchi mit e^1, Des Cloizeaux mit a^2 bezeichnet und welches in der Stellung II die Formel $(5a : c : \infty b)$, $\frac{1}{5}\breve{P}\infty$ erhalten würde. Berechnet man die vordere Kante dieses Prismas, so ergiebt sich deren Winkel $= 119^\circ\ 50\frac{1}{2}'$, welcher demnach dem Winkel des hexagonalen Prismas noch weit näher kommt, als das entsprechende Prisma des Olivins. Die Ausbildung der in Rede stehenden Zwillinge wird aus den Figuren 15 und 15a leicht verständlich seyn. Das Zwillingsprisma bietet zwei, durch die Flächen e^2 und e^2 gebildete, einspringende Kanten dar. Diejenige Ebene, welche die genannten Kanten halbirt, ist eine Fläche des Prismas $(a : 5b : \infty c) = e^1$. Die Individuen begränzen sich aufserdem mit einer zweiten Ebene, welche die Zwillingskante $A : A$ halbirt, und normal zur

Wider der einen oder der andern Aufstellu … ebene, scheidung zu wagen.

Die Fig. 14 und 14*a* zeigen einen ein… A. stall mit holoëdrischer Ausbildung, wie … ng parallel zwar ein recht unregelmäfsiges Auftre… aëderflächen nicht aber jene Hemiëdrie, welche r… fallen. Es stalle des zweiten Typus »fast … = (⅔*a* : 2*b* : *c*) Scacchi's Aufstellung würde d… ier Erwägung der men ee^2 zu Längsprismen wer… erade aufgesetzt seyn sind die von Scacchi ang… an dieselbe als Krystall- Fig. 2, 4, 6, 7. I sind die … der an den in Rede stehen- die Stellung unserer Fi… Scacchi gewählte Ste… pt am Humit bisher beobachtet nung von Des Clo… an eine ähnliche Thatsache beim

… scheint das Prisma von nahe 120°,

… lingsverwachsung erfolgt, als äufsere

$A = (a : \infty b : c$ … oder wenigstens nur untergeordnet. An

$e = (a : 3b$ … 13 erweist sich die Ebene, welche die

$e^2 = (a :$ … und normal zu r^1 $\underline{r^1}$ steht, auch da-

$r = (\frac{3}{2}$ … wachsungsebene, dafs sie auf r^1 $\underline{r^1}$ einen un-

$r^1 =$ … Verlauf nimmt. Dieser Durchwachsungszwil-

$\underline{r^1}$ … thümlichkeit, dafs r^1 nur auf der einen,

… wachsungsebene zugekehrten Seite vorhanden ist.

… der andern zwischen r und $\underline{r^1}$ fehlt, oder

… untergeordnet erscheint. Es findet eine Ver-

… zwischen beiden Individuen solcher Art statt,

… oder herrschende r^1 bei dem einen vorne

… bei dem andern vorne zur Rechten liegt. Die-

… und Verwachsung gleichsam eines rechten

… linken Individuum zeigt auch Scacchi's Fig. 6.

… welche nach seiner Versicherung naturgetreu gezeich-

… Die Aehnlichkeit unserer Humitzwillinge mit den,

… nur als Seltenheiten vorkommenden Zwillingen

… (Forstern) leuchtet sogleich ein bei Vergleichung

… 13 mit der Fig. 17 Taf. V Mineral. Mitth. VI.

… Wie beim Humit r $\underline{r^1}$, so fallen beim Olivin e $\underline{e}$

… Ebene. Vollkommen würde die Analogie seyn,

sich die nach vorne gerichtete, einspringende Fortwachsung der Flächen *e* und *c* geschlossen

...en Axenelementen berechnen sich am Zwil-
folgende Kanten:

	$= 119^\circ 50\frac{1}{2}'$
...ngend)	$= 157\ 56\frac{1}{2}$
... Zwill.-Eb.)	$= 124\ 38\frac{1}{2}$
der Verw.-Eb.)	$= 148\ 47$
...über der Zwill.-Eb.)	$= 124\ 12$
r (über der Verw.-Eb.)	$= 104\ 41$
$r^2 : r^2 r^2$	$= 94\ 52\frac{1}{2}$
$r^3 : r^2$ (über der Zwill.-Eb.)	$= 140\ 40$
$r : r^2$	$= 141\ 53$
$r^3 : r^3$ (über der Zwill.-Eb.)	$= 162\ 32$
$r^2 : e^2$ (über r)	$= 82\ 33\frac{1}{2}$
$r^2 : i$	$= 107\ 53.$

An einem wie Fig. 15 gebildeten Zwilling unserer Druse wurden gemessen: die Zwillingskante $r^2 r^2 : r^2 r^2 = 94^\circ 47'$, sowie die Kanten $e^2 : r = 120^\circ 43'$ und $r : r^2 = 141^\circ 57'$, welche Werthe mit Rücksicht auf die Kleinheit des gemessenen Objects wohl in befriedigender Weise mit den berechneten Winkeln übereinstimmen. An diesem Krystall, wie an mehreren andern, konnte die Thatsache constatirt werden, dafs die Flächen r^2 beider Individuen vollkommen in Eine Ebene fallen; hierin liegt die Gewähr für die Richtigkeit des oben definirten Zwillingsgesetzes. Es wird hierdurch auch die Beobachtung Scacchi's bestätigt »bei allen Zwillingskrystallen des zweiten Typus, die ich untersuchen konnte, fand ich e^1 als Zwillingsebene. Darüber habe ich mir Gewifsheit verschafft, theils durch directe Messung des Neigungswinkels der Flächen *A*, theils sicherer und zweifelloser dadurch, dafs ich bei den Zwillingskrystallen des zweiten Typus eine vollkommene Coïncidenz der Flächen r^2

des einen Krystalls mit den Flächen r^2 des andern in derselben Ebene beobachtete.«

Noch einer zweiten Deutung ist unser Zwilling fähig, welche ich Anfangs für die naturgemäfsere hielt, bis ich mich vom Zusammenfallen der Flächen r^2 und $\underline{r}^2$ überzeugte. Man könnte nämlich als Zwillingsebene betrachten diejenige Ebene, welche die Zwillingskante $A\,\underline{A}$ halbirt, und diese für identisch nehmen mit einer Fläche des Prismas $= (a : \frac{5}{3}b : \infty c)$, $\infty P\frac{5}{3}$, dessen Formel in der Stellung II seyn würde $= (\frac{5}{4}a : c : \infty b)$, $\frac{a}{5}\breve{P}\infty$, Scacchi's Prisma $e^{\frac{1}{5}}$, nach Des Cloizeaux $a^{\frac{1}{5}}$. Die Möglichkeit dieser zweifachen Auffassung des Humit-Zwillings beruht auf der bekannten Thatsache, dafs in rhombischen Systemen mit einem Prisma von nahe 120° zu jedem auftretenden Prisma noch ein zweites krystallonomische Existenz hat, dessen Flächen zu denen des ersteren einen Winkel von nahe 90° bilden. Während eine Fläche $(a : 5b : \infty c)$ mit A den Winkel 149° $55\frac{1}{4}'$ bildet, schneiden sich A und eine Fläche $(a : \frac{5}{3}b : \infty c)$ unter 119° 55'. Es beträgt demnach die Neigung je einer Fläche des einen Prisma zu einer des andern (rechts und links) 89° $50\frac{1}{4}'$. Statt der Zwillingskante $A : \underline{A} = 119°\,50\frac{1}{2}'$, welche das Resultat des ersten Gesetzes ist, würden wir in Folge des zweiten eine Kante $A : \underline{A} = 120°\,10'$ finden. Je mehr sich der Prismenwinkel dem Werthe 120° nähert, um so schwieriger wird es seyn, durch Messung zu entscheiden, ob wir das erste oder zweite der Verbindungsgesetze vor uns haben, welche gleichsam ihre Zwillings- und Verwachsungsebenen gegen einander vertauschen. Sicherer als die Messung der Zwillingskanten in der verticalen Zone entscheidet die Parallelität oder Nicht-Parallelität der Flächen $r^2\,\underline{r}^2$. Letztere müssen sich, wenn Zwillingsebene ist $(a : \frac{5}{3}b : \infty c)$, unter der stumpfen ausspringenden Kante 179° $46\frac{1}{2}'$ begegnen.

Die Zwillingsverwachsung parallel einer Fläche $(a : \frac{5}{3}b : \infty c)$ findet sich nach Scacchi bei den Krystallen des dritten Typus, und hier nur diese. Es ist gewifs eine aufserordent-

liche Thatsache bei Krystallen ein- und derselben Mineral-Species zweierlei Zwillingsebenen zu finden, welche fast genau 90° mit einander bilden. (Nach Scacchi's Axenelementen 89° 34′), also in dem oben bezeichneten Wechselverhältnifs von Zwillings- und Verwachsungsebene stehen. Doch hebt Scacchi als Beweis dieses Gesetzes beim Typus III die Coïncidenz mehrerer Octaëder-Flächen hervor, welche dasselbe Verhältnifs der Axen a und b haben wie die Zwillingsebene $= (a : \frac{5}{3} b : \infty c)$. — Als noch bemerkenswerther mufs es bezeichnet werden, dafs nach Hessenberg's Mittheilung (Mineral. Not. I Forts., S. 19) die Fläche $(a : \frac{5}{4} b : \infty c)$, bei ihm $= \frac{3}{5} \breve{P} \infty$, »nicht nur äufserlich, sondern wie es scheint auch als Zwillingsfläche auftritt.« »In den Pyramiden gränzen immer zwei benachbarte Individuen mit ihren $\frac{3}{5} \bar{P} 2 [r^2]$ zusammen, und zwar so, dafs diese Flächen nahezu in eine einzige Ebene fallen.« An diesem von Hessenberg beschriebenen Drilling fehlen Octaëderflächen, welche, wie solche im dritten Typus vorkommen, auf $(a : \frac{5}{3} b : \infty c)$ gerade aufgesetzt sind, und demzufolge bei der Verwachsung in ein Niveau fallen würden. Es wäre von Interesse zu wissen, unter welchem Winkel sich die Octaëderflächen r^2 am Hessenberg'schen Krystall begegnen. [1])

Wir kehren nun zur Betrachtung unserer Fig. 13 zurück. Das Krystallstück Ia steht mit dem Individuum II in derselben Zwillingsstellung wie die nach vorne gewandte Hälfte des Zwillings 15a; denn die Flächen r^2 und $\underline{r}^2$ fallen vollkommen ins Niveau, wenngleich es gelingt, mit der Lupe den Verlauf der Gränze zu verfolgen. Das Individuum III steht wieder zu I in Zwillingsstellung, denn es wurde der Winkel $A : \underline{\underline{A}} = 119° 49′$ gemessen, also fast identisch mit dem oben berechneten Werth. Hier sind wir zur Erkennung der Stellung auf die Messung angewiesen, da das kleine keilförmige Stück nur die Flächen r und i, nicht aber die coïncidirende r^2 aufweist. Es bedarf kaum der Erwähnung, dafs ein drittes Individuum nur dann sich gleichartig zum zweiten verhalten könne, wenn das erste, mittlere,

1) S. Anm. 3.

ein vollflächiges Auftreten von r^2 zeigt. Es kann an die Gruppe Fig. 15 und 15*a* sich ein drittes Individuum nicht anlegen, so dafs gleichfalls eine Coïncidenz von r^2 einträte. Wir erkennen hieraus leicht, dafs die Hemiëdrie des Humits Typus II unvereinbar ist mit einer wahrhaften, regelmäfsigen Drillingsbildung, und es drängt sich uns die Vermuthung auf, dafs jene regelmäfsige Hemiëdrie wenigstens bei den polysynthetischen Krystallen (welche nach Scacchi's eigenem Zeugnifs die Mehrzahl bilden) nicht besteht. Diese Vermuthung wird durch das weitere Studium unserer Gruppe nur bestätigt. Das mittlere Individuum I setzt sich nämlich von vorne nach hinten fort, doch ist in I*b* das Auftreten der Flächen $r_{,}^2$ und $r_{,}$ nicht so, wie das Gesetz der Hemiëdrie es erheischen würde. Bei einer Vergleichung der Fig. 13 mit dem normalen Durchwachsungszwilling 15*a* wird diefs sogleich klar werden. Man könnte vielleicht zu der Annahme geneigt seyn (um eine Erklärung der beiden Krystallstücke I*a* und I*b* zu geben), diese beiden Hälften seyen nach einem neuen Gesetz verbunden, »Zwillingsebene *A*, darauf normal die Drehungsaxe.« Doch würde diese Erklärung gewifs nicht naturgemäfs seyn, und jedenfalls die Auffassung näher liegen, dafs eine gesetzmäfsige Hemiëdrie in diesen Drillingsgruppen nicht besteht und nicht bestehen kann. Die Krystalltheile III und I*b* entsprechen in ihrer Stellung und besonders im Auftreten von $r_{,}$ und $\underline{r}$ einer seitlichen Hälfte der Fig. 15*a*, wo die Flächen e^2 den einspringenden Winkel bilden. Während die Gränzen der Individuen auf den verticalen Flächen in drei einspringenden und einer ausspringenden Kante leicht zu verfolgen sind, haben sie auf der Zuspitzung einen sehr unregelmäfsigen Verlauf. Nur die Gränze zwischen I*b* und III ist normal gebildet, und liegt in einer Zwillingsebene, während die Gränze zwischen I*b* und II durch zufällige Combinationskanten gebildet wird. Es mufs als eine Anomalie bezeichnet werden, dafs hier die Gränze der Individuen nicht in der Zwillingsebene verläuft. Die Begränzung zwischen den

Stücken Ia und II erscheint als eine etwas gekrümmte Linie, in welchen die Flächen r^2 und r^2 zusammenfallen. Diefs entspricht der gewöhnlich zu beobachtenden Thatsache, dafs die Verwachsungsgränze einen unregelmäfsigen Verlauf nimmt. Auch die Stellung der Theile Ia und III ist der Art, dafs ihre Zusammensetzungslinie der unregelmäfsig gestalteten Verwachsungs-, nicht der Zwillingsgränze entspricht. Wenngleich die drei, unsern Drilling constituirenden Theile zu einander eine gesetzmäfsige Orientirung haben, so besteht doch in der Weise ihrer Begränzung und Zusammenfügung im Allgemeinen »eine völlige Regellosigkeit«, »ein fast unentwirrbares Durcheinander«. Ferner liegt es in der Natur dieser polysynthetischen Verwachsungen, dafs an den Gränzen kleine Verrückungen eintreten und dadurch Störungen der Winkelwerthe, so dafs die unmittelbare Messung nicht würde entscheiden können, ob eine Zwillingsverwachsung parallel ($a : 5b : \infty c$) oder parallel ($a : \frac{5}{3}b : \infty c$) vorliegt. Es befindet sich z. B. III in Zwillingsstellung zu I, nicht zu II: wenn aber in Folge der Unregelmäfsigkeit in der Zusammenfügung II und III sich berühren, so ist es leicht begreiflich, dafs auch diese beiden eine Zwillingsverwachsung anstreben, welche durch Drehung resp. Flächenkrümmung im Betrage von kaum $\frac{1}{3}^0$ erreicht würde. Zu den des Studiums werthen Eigenthümlichkeiten unserer Gruppe gehört auch der Umstand, dafs dieselbe eine Anzahl von Flächen darbietet, welche bei oberflächlicher Betrachtung in Zonen zu liegen scheinen, während bei genauer Untersuchung mit dem Fernrohr-Goniometer sich kleine Abweichungen im Kanten-Parallelismus herausstellen. So liegen die Flächen e, r^2 und i zwar sehr nahe, doch nicht vollkommen, in einer Zone. Die Abweichung der Kanten-Parallelität ist aber so gering, dafs sie in der Zeichnung nicht dargestellt werden kann. Ebenso liegen sehr annähernd, doch nicht vollkommen, im Zonenverband A, r^2 und i, und desgleichen r^2, i und i. Ein genauer Kantenparallelismus findet hingegen statt zwischen $A : r^2 : r_1^2 : A_1$; desgleichen $A_1 : r_1^2 : r^2 : A$; ebenso zwi-

schen $r^2 : i : r^3$, und in diese letztere Zone fällt fast vollkommen auch r. Die Neigung von r^2 zu e^2 einerseits und zu e^2 andererseits ist genau gleich. — Die im Folgenden mitgetheilten Winkel sind zwar alle mittelst des Fernrohr-Goniometers gemessen, doch beeinträchtigte die äufserste Kleinheit mehrerer Flächen, namentlich bei III die Genauigkeit der Messungen.

Kanten zwischen Flächen desselben Individuums. Die berechneten Winkel der meisten folgenden Kanten sind bereits oben mitgetheilt. Insofern es in Bezug auf einige Zwillingskanten nicht der Fall, folgen dieselben hier

$A : e^2$	=	109° 3′	$A : r_i^2$	=	54° 5
$A_i : e_i^2$	=	109 12	$e_i : r_i$	=	135 46
$A : e_i^2$	=	70 50	$e^2 : r$	=	120 40
$A : e^2$	=	109 4	$e^2 : r^2$	=	82 40
$A_i : e_i$	=	136 6	$e : r^2$	=	131 9
$A_i : e'$	=	136 9	$e^2 : r^2$	=	82 45
$A : e$	=	136 4	$e_i^2 : r_i^2$	=	97 20
$A_i : i_i$	=	122 38	$e_i : e_i^2$	=	153 0
$A : r$	=	135 24	$i : i_i$	=	114 55
$A_i : r_i$	=	135 33	$i_i : r_i$	=	157 5
$A_i : r_i^2$	=	126 3	$e_i : i_i$	=	112 52
$A : r^2$	=	125 50	$r : r_i$	=	89 19

Kanten zwischen Flächen verschiedener Individuen.

$A : A$	=	119° 49′	$A_i : e$	=	103 48
$A : A$	=	120 0		(ber.	104 9)
$A : e_i^2$	=	130 53½	$A : e$	=	163 52)
	(ber.	131 6½)		(ber.	163 50)
$A_i : e^2$	=	130 44	$A : e^2$ (einspr.)	=	169 17)
	(ber.	131 6½)		(ber.	169 12½)

$A : r^2$	=	126° 2′	$i : r^2$	=	128° 15′
	(ber.	125 50)		(ber.	= 128 17⅓)
$e_1^2 : e^2$ (einspr.)	=	158 8	$r_1^2 : r^2$	=	108 7
$e_1^2 : r^2$	=	97 15	$r : r^2$	=	142 0
$e^2 : r^2$	=	82 45		(ber.	141 53)
$i_1 : i$	=	124 20	$r_1 : r$	=	123 55
$i_1 : r^2$	=	107 40			

Unser Humitkrystall lehrt demnach, dafs die für den zweiten Typus behauptete regelmäfsige Hemiedrie wenigstens bei der Drillingsbildung nicht bestehen kann, und fordert zu einer erneuten Untersuchung der schwierigen Frage auf, ob bei den Krystallen dieses Typus zwei Gesetze der Zwillingsverwachsung oder nur eines statt hat.

41. Ueber ein neues Mineral von Laach.

H. Pat. Wolf in Laach, welcher sich um die Kenntnifs der Laacher Auswürflinge so grofse Verdienste erworben, hatte die Güte mir am 5. Februar d. J. folgendes zu schreiben: »Vor kurzem brachte man mir eine glimmerreiche Sanidinbombe, welche in bedeutender Menge ein Mineral enthält, in dem ich unseren rothen (hier braunen) Olivin zu erkennen glaube. Meine Freude war grofs, denn das Material wird wohl zu einer Analyse ausreichen. Die kleinen Krystalle sind zum Theil schön ausgebildet und zu Messungen geeignet, zum Theil sind sie halbfertig und gehäuft. Auch erblickt man noch amorphe Glasmasse mit unverkennbarer Beziehung zu den Krystallen in den Hohlräumen. Die Bombe gehört zu jenen räthselhaften Gebilden, bei denen es so schwer ist, das ursprüngliche Substrat von den Neubildungen zu sondern.« Da Hr. Wolf mir in dankenswerther Weise das gesammte Material zur Verfügung stellte, so war es mir möglich, sowohl die Form als auch die Zusammensetzung der in Rede stehenden kleinen Krystalle zu ermitteln, und zu beweisen, dafs sie nicht dem Olivin ange-

hören, sondern ein neues, in mehrfacher Hinsicht interessan tes Mineral bilden.

Dasselbe krystallisirt im *rhombischen System*. Das Ver hältnifs der Axen ist:

$$a : b : c = 0{,}971326 : 1 : 0{,}57000.$$

Die Figuren 16 und 16*a* zeigen die Ausbildung der Kry stalle in schiefer und gerader Projection.

Fundamentalwinkel $a : m = 135^\circ 50'$; $m' : i = 105^\circ 42'$.

Beobachtete Formen:

o	$= (a : b : c)$;	P
i	$= (\frac{1}{2}a : b : c)$;	$2\breve{P}2$
e	$= (a : 2b : c)$;	$\breve{P}2$
u	$= (a : \frac{2}{3}b : c)$;	$\frac{3}{2}\breve{P}\frac{3}{2}$
m	$= (a : b : \infty c)$;	∞P
n	$= (a : \frac{1}{2}b : \infty c)$:	$\infty \breve{P}2$
h	$= (4b : c : \infty a)$;	$\frac{1}{4}\breve{P}\infty$
a	$= (a : \infty b : \infty c)$;	$\infty \bar{P}\infty$
b	$= (b : \infty a : \infty c)$;	$\infty P\infty$.

Für die vier Octaëder betragen die dreierlei Kanten:

	Makrodiagonale Endkante	Brachydiagonale Endkante	Seitenkante
o =	$125^\circ 58\frac{1}{2}'$	$127^\circ 38\frac{1}{2}'$	$78^\circ 34\frac{1}{2}'$
i =	$88\ 52$	$139\ 25\frac{1}{2}$	$105\ 5$
e =	$121\ 8\frac{1}{2}$	$152\ 22\frac{1}{2}$	$66\ 16$
u =	$131\ 55$	$107\ 11$	$92\ 5\frac{1}{2}$.

Aus den Axen wurden für die obigen Formen di Flächen folgende Winkel berechnet:

	Berechnet	Gemessen
$a : e$ =	$119^\circ 25\frac{3}{4}'$	$119^\circ 26'$
$a : i$ =	$135\ 34$	
$a : n$ =	$117\ 14\frac{1}{2}$	
$a : o$ =	$117\ 0\frac{3}{4}$	$117\ 0$
$a : u$ =	$114\ 2\frac{1}{2}$	
$b : e$ =	$103\ 48\frac{3}{4}$	

	Berechnet	Gemessen
$b : h =$	98° $6\frac{1}{2}'$	
$b : i =$	110 $17\frac{1}{4}$	
$b : m =$	134 10	134° 7′
$b : n =$	152 $45\frac{3}{4}$	
$b : o =$	116 $10\frac{3}{4}$	
$b : u =$	126 $24\frac{1}{2}$	
$e : h =$	149 $38\frac{2}{3}$	
$e : o =$	167 38	
$e : m =$	121 15	
$h : h' =$	163 47	163 45
$i : o =$	161 $26\frac{3}{4}$	161 30
$i : m =$	138 55	
$m : m' =$	91 40	
$m : n =$	161 $24\frac{1}{2}$	
$m : o =$	129 $17\frac{1}{4}$	129 15
$m : u =$	134 $53\frac{1}{4}$	
$n : n' =$	54 $28\frac{1}{2}$	
$o : u =$	169 $46\frac{1}{4}$.	

Die Fundamentalwinkel wurden mit dem grofsen, die andern meist mit dem kleinen Goniometer gemessen. Die Vergleichung der Form unseres neuen Minerals mit derjenigen des Olivins lehrt sogleich, dafs beide wesentlich verschieden sind, wenngleich eine gewisse Aehnlichkeit in der Flächencombination allerdings besteht. Die Zuspitzung unseres Minerals ist viel stumpfer als diejenige des Olivins, ja der Winkel, unter welchem sich die Flächen $h h'$ in der Axe c schneiden, ist einer der stumpfsten, welcher sich bei irgend einem horizontalen Prisma findet. Mit Rücksicht hierauf möge es gestattet seyn, dem neuen Mineral den Namen

Amblystegit

beizulegen. ἀμβλύς, stumpf, στέγη, Dach.

Die Krystalle des Amblystegits sind nicht selten verzerrt, so dafs die auf der einen Seite der Axenebene ($a c$) liegenden Endigungsflächen mehr ausgedehnt sind als die andern, welche auch wohl fast ganz zurücktreten. So glaubte ich

anfangs, die Krystalle auf die Form des Augits beziehen zu können, verleitet durch folgende recht bemerkenswerthe Annäherung gewisser Kantenwinkel beider Mineralien. Zwei zu einer makrodiagonalen Endkante zusammenstofsende Flächen e, das verticale Prisma m, Querfläche a und Längsfläche b des Amblystegits stehen nämlich fast in denselben gegenseitigen Beziehungen wie das schiefe Prisma s, das gewöhnliche verticale Prisma T, Längs- und Querfläche des Augits, s. Ann. Bd. 128, Fig. 27, Taf. I. Für letzteres Mineral wählen wir die von v. Kokscharow berechneten Winkel:

Amblystegit	Augit
$e : e' = 121^\circ\ 8\frac{1}{2}'$	$s : s' = 120^\circ 48\frac{1}{3}'$
$e : a = 119\ 25\frac{3}{4}$	$s : b = 119\ 35\frac{1}{6}$
$b : m = 134\ 10$	$a : T = 133\ 33\frac{1}{4}$
$b : e = 103\ 48\frac{3}{4}$	$a : s = 103\ 26\frac{1}{6}$.

Die Verschiedenheit der betreffenden Kanten ist nicht gröfser, als wir sie bei Krystallen derselben Species zu finden gewohnt sind. Erst die Auffindung eines ringsum ausgebildeten Kryställchens lieferte den Beweis, dafs von einer nähern Beziehung der Formen des Augits und des neuen Minerals nicht die Rede seyn könne. Die Ausbildung des Amblystegits Fig. 10 mufste ferner zu dem Versuche auffordern, die Combinationsformen desselben auf das flächenreiche System des Humits zurückzuführen. Wohl findet sich bei dem zweiten Typus des Humits ein nahe gleicher Winkel ($A : e^2 = 134^\circ 30'$, entsprechend $b : m = 134^\circ 10'$ oben), doch weicht alles andere ab, so dafs eine nähere Beziehung nicht stattfindet.

Eine Spaltbarkeit habe ich an den sehr kleinen Krystallen nicht beobachten können, der Bruch muschlig: durchscheinend. Demantähnlicher Glasglanz. Alle Flächen trefflich eben und glänzend. Farbe braun bis röthlich braun. Strich grau mit einem Stich ins Grüne. Härte beinahe gleich Quarz. Vor dem Löthrohr schwer schmelzbar, ohne Schäumen, zu einem schwarzen Glase. Die Schmelzbarkeit unterscheidet unser Mineral bestimmt vom Olivin und Humit, welche beide vor dem Löthrohr unschmelzbar sind. *Ein* gelber Humit vom Vesuv zeigte eine, wie ich glaube,

noch nicht hervorgehobene Eigenthümlichkeit. Nachdem nämlich die Flamme eine kurze Zeit auf den Splitter gewirkt werden von demselben kleine Theilchen mit grofser Gewalt fortgeschleudert, bis er ganz verschwindet. — Das Reinaussuchen des Materials zum Zwecke der Bestimmung der Eigenschwere und der Analyse war mit ehr grofser Mühe verbunden, wegen der innigen Verwachsung der kleinen Amblystegitkörnchen mit schwarzem Glimmer und mit Magneteisen. Es gelang schliefslich ungefähr 1 Grm. von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$''' grofsen Krystallkörnern zu erhalten, welche zwar dem bloſsen Auge, wie auch unter der Lupe rein erschienen, aber bei Annäherung eines Magnetstabs verriethen, dafs sie noch, dem Auge unsichtbar, kleinste Magneteisenpartikelchen eingesprengt enthielten. Es wurden nun durch den Magneten die stärker magnetischen Körner von den nicht oder fast nicht magnetischen getrennt, und so das Material in zwe nahe gleiche Hälften geschieden. Das spec. Gewicht der ersteren ergab sich = 3,526, der letzten 3,479 (bei $20\frac{1}{2}^{0}$ C.). Nun wurden die Körner im Stahlmörser fein gepulvert und mit dem Magneten alles Ausziehbare entfernt. Das Gewicht dieses Pulvers bei $20\frac{1}{2}^{0}$ C. = 3,454, also fast genau gleich demjenigen des Chrysoliths.

Da Magneteisen in fast allen dunklen vulkanischen Gebilden in kleinsten Theilchen eingesprengt ist, wie häufig mag es bei Mineral-Analysen unbeachtet geblieben, und das Resultat derselben getrübt haben! Weil selbst das feinste Pulver durch Chlorwasserstoffsäure, sogar nach anhaltendem Digeriren, nicht gelöst wurde, so wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Zur Analyse konnte nur $\frac{1}{2}$ Gr. geglühter Substanz verwandt werden. Der Glühverlust beträgt weniger als $\frac{1}{2}$ Proc., wahrscheinlich viel weniger.

Zusammensetzung des Amblystegits.

Kieselsäure	49,8	Ox. = 26,56
Eisenoxydul	25,6	5,70
Magnesia	17,7	7,07
Kalk	0,15	0,04
Thonerde	5,05	2,36
	98,30.	

Die geringe Menge reinen Materials, welche mir, selbst nach einem Aufwande so vieler Zeit, zu Gebote stand, machte eine directe Bestimmung der Oxydations-Stufe des Eisens, sowie die Ermittelung eines etwaigen Gehalts an Alkalien unmöglich. Die obigen Zahlen der Kieselsäure, wie der Thonerde erinnern sogleich an die Augitmischung, doch schliefst das fast vollständige Fehlen der Kalkerde unser Mineral von allen eigentlichen Augiten aus. Mit dem Hypersthen aber, diesem der Augitgruppe in bisher noch nicht erforschten Weise verbundenen Mineral [1]), stellt sich eine überraschende Aehnlichkeit heraus, wie aus der Mischung des Hypersthens von Chateau Richer (nach Hunt) ersichtlich: Kieselsäure 51,35. Eisenoxydul 20,56. Magnesia 22,59. Kalk 1,68. Thonerde 3,70. Glühverlust 0,10. — Da wir ferner vom Hypersthen wissen, dafs er im rhombischen Systeme krystallisirt, mit einem Prisma von 93° 30′, da er in Bezug auf Schmelzbarkeit, Unlöslichkeit und spec. Gew. mit dem Amblystegit übereinstimmt, so könnte sich uns wohl die Deutung darbieten, in unserm neuen Mineral hätten wir die bisher unbekannten Krystalle des Hypersthens gefunden. In diesem Falle würden auch jene krystallographischen Beziehungen zwischen Amblystegit und Augit nicht zufällig erscheinen, sondern als eine neue Bestätigung jener Thatsache, dafs es aufser der Formgleichheit auch eine Formähnlichkeit (»Pseudodimorphisme, Demi-isomorphisme« Des Cl.) giebt, welche Mineralspecies verschiedener Krystallsysteme verbindet. Dennoch können wir dieser Auffassung nicht Folge geben. Der Hypersthen ist ein, auf wenige Punkte der Erde beschränktes Mineral, dessen Vorkommnisse durchaus keine Aehnlichkeit mit der Laacher Fundstätte bieten. Auch kann man nicht übersehen, dafs trotz mancher Annäherung in chemischer und physikalischer Hinsicht dennoch wesentliche Verschiedenheiten bestehen: vor allem fehlen dem Amblystegit die, den Hypersthen bezeichnenden Spal-

1) *Des Cloizeaux, Mem. sur le pseudodimorphisme de quelques composes naturels et artificiels. Ann. d. Chim et Phys. 4. Ser., T. I. pag. 3.*

tungsrichtungen. Wie auch spätere Untersuchungen die Beziehungen zwischen beiden Mineralien aufhellen werden, es liegt eine neue, unzweifelhaft dem rhombischen Systeme angehörige Species der grofsen Augitgruppe vor, deren Glieder, schon unsern bisherigen Kenntnissen gemäfs, theils dem rhombischen, theils dem mono- und theils dem triklinen Systeme angehören. Die dem neuen Mineral zukommende Formel kann demnach, obiger Analyse zufolge, keine andere seyn, als diejenige der thonerdehaltigen Augite, welche wir nach Rammelsberg's Vorgange schreiben

$$\left.\begin{matrix} R \\ Si \end{matrix}\right\} O_3 + Al_2O_3.$$

Diese allgemeine Formel gestaltet sich für den Amblystegit zu folgender:

$$16\left.\begin{matrix} (Mg,\ Fe) \\ Si \end{matrix}\right\} O_3 + Al_2O_3.$$

Nehmen wir je 1 Aeq. Mg und 1 Fe, so würde vorstehende Formel folgender Mischung entsprechen: Kieselsäure 48,99; Eisenoxydul 29,41; Magnesia 16,35: Thonerde 5,25.

Die Gröfse des Auswürflings, welcher den Amblystegit umschliefst, mag (nach den Bruchstücken zu schliefsen) reichlich 10 Centim. betragen haben. Ursprünglich scheint der Block von einer Hülle des lavaähnlichen sogenannten Laacher-Trachyts umschlossen gewesen zu seyn. Zunächst der Peripherie sind die Gemengtheile des Auswürflings (eine Feldspath-Species, Glimmer und das neue Mineral) in concentrische Zonen gelagert, deren Dicke etwa 2^{mm} beträgt. Mehr gegen das Innere verschwindet diese Parallelstructur; die Gemengtheile gruppiren sich regellos und erreichen zugleich eine etwas bedeutendere Gröfse. In kleinen Drusen des Innern sind die Bestandtheile deutlich auskrystallisirt.

Der Feldspath ist von weifser Farbe, und scheint sämmtlich einer triklinen Species, vermuthlich dem Oligoklas [1]),

1) In den Laacher Auswürflingen ist ein zweifaches Vorkommen eines triklinen Feldspaths zu unterscheiden: 1) im Syenit, associirt mit Hornblende, Eläolith und Titanit. Diefs. Vorkommnifs ist durch eine Analyse des Hrn. Pat. Wolf als Oligoklas nachgewiesen. (S. Wolf,

anzugehören. Die Spaltungsflächen *P* zeigen eine äufserst feine Streifung. Der Glimmer ist schwärzlich braun, in hexagonalen Tafeln, bis 4^{mm} grofs (Ueber den Laacher Glimmer vergl. Wolf, die Laacher Auswürflinge II Th., Zeitschrift d. d. geol. Ges. Jahrg. 1868, S. 19). Das Magneteisen ist theils in deutlich erkennbaren Octaëdern vorhanden, theils nur durch den Magneten nachweisbar. Zum Magneteisen gesellt sich als seltener Gemengtheil unseres Auswürflings *Eisenglanz*, welcher bisher in den Laacher Mineralaggregaten nicht bekannt war. Die kleinen Krystalle des Eisenglanzes stellen eine Combination des Hauptrhomboëders *R* mit dem ersten spitzeren *s*, sowie mit der Basis *c* dar. Die treffliche Ausbildung der Krystalle erlaubte genaue Messungen, welche bewiesen, dafs dieser Laacher Eisenglanz nicht unbedeutend von den gewöhnlich für diefs Mineral angenommenen Werthen abweicht. Es wurde die Neigung $R : c$, an zwei Kanten genau überdinstimmend, gefunden = 122° 9'

Laacher Auswürflinge, Zeitschr. d. deutschen geol. Ges. 1867, S. 459). 2) im Sanidingesteine (s. Wolf a. a. O. 1868, S. 6.) In einem Auswürflinge dieser letztern Art, aus weifsem triklinem Feldspath, schwarzem Glimmer und Magneteisen bestehend, in welchem indefs Sanidin nicht sicher erkannt werden konnte, fand ich einen sehr kleinen, mefsbaren Krystall von triklinem Feldspath. Es ist ein Zwilling nach dem sog. Albitgesetze, »Drehungsaxe die Normale in *M*«, demnach von ähnlicher Bildung wie Fig. 8 Taf. IV. Der Krystall, nur mit demjenigen Ende frei, wo die $P\underline{P}$ den einspringenden Winkel bilden, läfst folgende Flächen erkennen: *T*, *k*, *l*, *M*, *x* und $\underline{T}$, $\underline{M}$, $\underline{P}$, *o*, vergl. Fig. 8. Es wurden folgende Winkel annähernd gemessen:

$k : M$ über T	= 88° 30′	$\underline{M} : \underline{P}$	= 86° 26′
$k : P$	= 116 30	$\underline{M} : x$	= 88 42
$k : T$	= 149 50	$\underline{P} : \underline{T}$	= 110 30
$l : M$	= 120 45	$P : x$	= 128 20
$l : P$	= 114 5	$P : \underline{P}$	= 172 50
$M : T$	= 118 45		

Mit Ausnahme der beiden Kanten $M : x$ und $\underline{P} : \underline{T}$ stimmen die vorstehenden Messungen so nahe mit den obigen Werthen für den vesuvischen Oligoklas überein, wie es bei den Fehlergränzen der Messung eines so kleinen Krystalls nur erwartet werden kann.

(bei Miller = 122° 30'). Legt man diesen Werth der Rechnung zu Grunde, so ergiebt sich

		gemessen	
$s : c$	= 107° 27	107° 26: bei Miller	107° 40
$R : s$	= 124 17½	124 17	124 21
$R : R'$ (Endkante)	= 85 41		86 10.

Als seltener Gemengtheil unserer Bombe ist endlich noch Augit zu erwähnen, welcher in einzelnen 1^{mm} grofsen gerundeten Kryställchen von bouteillengrüner Farbe erscheint. Eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit des Aggregats unseres Auswürflings ist die auffallend verschiedenartige Vertheilung der constituirenden Mineralien. Hier gesellt sich zum triklinen Feldspath nur Glimmer, den Amblystegit fast vollständig verdrängend, dort findet das Umgekehrte statt. Erwägt man die geringe Gröfse und oft unvollkommene Ausbildung der Krystalle des neuen Minerals, sowie dieselben dadurch bedingte Verwechslung desselben mit Augit oder Olivin, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs unser Mineral nicht lange eine Seltenheit bleiben wird. [1])

42. Ueber einige vielfache Zwillinge des Feldspaths.

In dem über die Winkel der Feldspath-Krystalle handelnden Abschnitt dieser Mittheilungen (d. Ann. Bd. CXXXV, S. 454) wies ich nach, dafs das Zwillingsprisma des Feldspaths, welches in Folge des sog. Bavenoër-Gesetzes (Zwillingsebene n) entsteht, nicht rectangulär ist, sondern einen trapezoïdischen Querschnitt habe, indem dasselbe zwei gegenüberliegende rechtwinklige Kanten $P : M$ und $\underline{P} : \underline{M}$ besitzt, eine dritte Kante von etwa 89½°, $P : \underline{P}$, und endlich eine vierte von etwa 90½°, $M : \underline{M}$. Als eine Folge dieser Thatsache wurde es bezeichnet, dafs, wenn an eines der beiden mit n verbundenen Individuen ein drittes nach demselben Gesetze anwachse, so könnten $P\underline{\underline{P}}$, d. h. die ersten Spaltungsflächen der beiden gegenüberliegenden Individuen, nicht vollkommen parallel gehen, und die Flächen $M\underline{\underline{M}}$ nicht in

1) Anm. bei der Corr. Hr. Wolf hat es bereits in mehreren anderen Auswürflingen wiedergefunden.

eine Ebene fallen. Fände dieſs nichts desto weniger statt, so müsse die Gruppe als durch eine Combination zweier Zwillingsgesetze gebildet, betrachtet werden.

Nur von einem besonders glücklichen Zufall war es zu erwarten, jene Folgerung durch unmittelbare Beobachtung zu verificiren. Weder die Orthoklas-Krystalle aus den Granitgängen noch die Adulare des Alpengranits konnten zur Entscheidung der Frage benutzt werden: ob $P\!P$ parallel, die Gruppe demnach eine Combination zweier Zwillingsgesetze, oder nicht parallel, also die drei Individuen zu je zwei mit einer Fläche n verbunden. Die Orthoklase sind ungeeignet wegen ihrer nicht ganz vollkommenen Flächenbeschaffenheit, die Adulare, wenngleich spiegelflächig, sind gleichfalls zu obiger Ermittelung untauglich, weil bei ihnen die Flächen n einer geraden Abstumpfung der Kanten $P:M$ sich sehr nähern, also die Flächen $P\!P$ der gegenüberliegenden Individuen eines Bavenoër Drillings nur sehr wenig von der Parallelität abweichen können. So konnte die Nachforschung nach geeigneten Krystallen sich nur auf den Sanidin erstrecken, und zwar lediglich auf den vesuvischen, da Laach bisher keine aufgewachsenen Sanidin-Zwillinge geliefert hat. Bei der grofsen Seltenheit vesuvischer Zwillinge nach dem Bavenoër-Gesetze konnte die Hoffnung, vielfache Krystalle der oben bezeichneten Art jemals zu erblicken, nur eine sehr geringe seyn. Dennoch wurde diese Hoffnung unerwarteter Weise erfüllt, als Hr. Scacchi die Güte hatte den in Fig. 17 dargestellten Sanidin-Krystall mir zu zeigen. Hat es schon einen grofsen Reiz, Krystallgruppirungen zu erforschen, welche die Natur unter vielen tausend Fällen vielleicht nur Ein Mal hervorbringt, so wird dieser Reiz noch erhöht, wenn jene seltene Verwachsungsweise feine Eigenthümlichkeiten des Krystallsystems zur Wahrnehmung bringt, welche sonst dem Auge verborgen bleiben würden.

Der Sanidin-Krystall Fig. 17 ist eine Gruppe von sechs Individuen, welche nach zwei Gesetzen verbunden sind: oder bestimmter: sie besteht aus zwei Drillingen nach dem Bavenoër-Gesetze gebildet, welche wiederum so mit einan-

der zwillingsverwachsen sind, dafs die P-Flächen der mittleren Individuen parallel sind, diesen also die Zwillingsebene entspricht. Der Anblick der Fig. 17 *a* wird das Gesagte vollkommen deutlich machen: die Flächen P^2 und P^{II} sind parallel, während die Flächen P^1 und P' einerseits, P^3 P^{III} andererseits stumpfe einspringende Kanten bilden. Auch die sich in der Zwillingsebene parallel $P^1 P^{II}$ begegnenden Flächen x stofsen unter sehr stumpfen einspringenden Winkeln zusammen. Hr. Scacchi hatte die Güte, mir die von ihm gemessenen Winkel mitzutheilen, unter denen ich als für unsere Frage wichtigste, folgende hervorhebe:

$$P^1 : P^3 = 89^\circ 32'; \quad P^1 : P^2 = 90^\circ 29'.$$

Hieraus folgt der einspringende Winkel $P : P^1 = 179^\circ 1'$.

Der in Rede stehende Krystall bot Hrn. Scacchi ferner Gelegenheit, Störungen in der Lage jener schmalen Partien der Flächen M wahrzunehmen, dort wo die Gränzen nicht durch die Kanten $P^1 : P^2$ laufen, sondern $P^1 M^2$ usw. von einander scheiden. Derselbe erwähnt dieses Sanidin-Krystalls in seinem Aufsatze *Dell' acido paratartarico anidro* (1869) *pag.* 13. *Atti d. R. Acc. di Nap.* mit den Worten: »eine bemerkenswerthe Erscheinung der Polyëdrie habe ich an einem Sanidin-Zwilling vom Monte Somma wahrgenommen. Die Individuen sind nach einem zweifachen Gesetze verbunden: zunächst nach dem gewöhnlichen Gesetze der Krystalle von Baveno, zu welchem sich jenes gesellt, bei welchem Drehungsaxe die Normale zu P ist. Wo in dieser Gruppe neben der Zwillingsebene parallel n durch eine unsymmetrische Ausbildung M sichtbar wird, beträgt ihre Neigung zu dem, demselben Individuum angehörigen P stets 91° oder etwas mehr, anstatt 90°, wie es die ungestörte Bildung verlangt«.

Als ich vor kurzem in der Krantz'schen Sammlung eines jener bekannten, aus der Kupferhütte von Sangerhausen stammenden, mit Feldspathkrystallen bedeckten Ofenbruchstücke betrachtete (s. Ueber künstl. Feldspathbildung, von Heine, diese Ann Bd. XXXIV, S. 531) wurde ich durch die Wahrnehmung überrascht, dafs neben den ge-

wöhnlichen einfachen Krystallen, welche eine Combination der Flächen TT', M, P, oo' darstellen, sich viele kleine überaus zierliche polysynthetische Krystalle finden. Eine solche Gruppe ist in den Figuren 18 und 18a [1]) dargestellt. Dieselbe besteht aus acht Einzelkrystallen, welche sich zu vier Bavenoër Zwillingen (Zwillingsebene n) verbunden haben. Jeder Einzelkrystall trägt nur mit zwei Flächen: nämlich P und einem T zur Begränzung der Gruppe bei, auf deren Scheitel sich eine von acht Flächen T gebildete Vertiefung zeigt. In den Centralpunkt laufen abwechselnd vier längere ausspringende und vier kürzere einspringende Kanten zusammen. Die Beschaffenheit der Flächen macht es hier unmöglich, das Gesetz zu ermitteln, nach welchem die vier Bavenoër Zwillinge zur Gruppe verbunden sind. Es ist möglich, dafs die Flächen P^1 und P^4 sowie P^3 und P^5 genau parallel sind, und die betreffenden Individuen nach dem Zwillingsgesetze parallel P verbunden sind. Es ist indefs auch denkbar, dafs die vier Elementarzwillinge sich mit ihren Zwillingskanten $M : M$ (deren Werth etwa 90° 0′) als mittleren Axen möglichst aneinander fügen. Genau könnte dies begreiflicher Weise nur dann geschehen, wenn jene Zwillingskante 90° betrüge, was indefs wohl niemals der Fall. Bei einer völlig symmetrischen Ausbildung der Gruppe, wie sie durch stumpfe einspringende Winkel zwischen den P Flächen benachbarter Individuen angedeutet ist, müfsten sich im Innern vier keilförmige Räume bilden, welche ihre Basen zur centralen Axe vereinigten und mit ihren Schneiden jene einspringenden Zwillingskanten $P^1 : P^5$ usw. berührten. Die Beschaffenheit unserer Gruppe erlaubt leider keine genauen Messungen, scheinbar fallen die Flächen $P^1 P^5$, $P^2 P^3$ etc. sehr annähernd in gleiche Ebenen.

Diese vielfachen Zwillinge von Sangerhausen sind demnach vollkommen analog gebildet jenem polysynthetischen Krystalle von Baveno, welchen Hessenberg beschrieb, und

1) In Bezug auf die gerade Projection Fig. 18a ist zu bemerken, dafs dieselbe die einspringenden Kanten $P^1 P$ etc. deutlicher hervortreten läfst, als es am Originalkrystall der Fall ist.

in einer schönen Zeichnung darstellte (Min. Not. No. 5, S. 15, Taf. I, Fig. 9; vgl. Dana, *Mineralogy* 5. *ed. p.* 353, Fig. 322). Treffend vergleicht Hessenberg die in Rede stehenden Achtlinge »einem dachlosen Thurme mit vier Zinnen auf den Ecken.« Sehr mannigfach und zum Theil verschiedener Deutung fähig sind diese vielfachen Zwillinge des Feldspaths: es kommen auch Achtlinge vor, deren Scheitel ebenfalls durch acht Flächen *T* gebildet werden, deren scheinbar quadratisches Prisma indefs nicht aus Flächen *P*, sondern aus acht *M*-Flächen besteht (vergl. Zeitschr. d. d. geol. Ges. Jahrg. 1862, S. 440).

43. Ueber den Meteoriten von Girgenti.

Zu den wenig bekannten, und durch Proben nur in einigen wenigen Sammlungen vertretenen Meteoriten gehört derjenige Stein, welcher 1853, 10. Febr. 1 Uhr Nachm. bei Girgenti in Sicilien fiel. Nach Prof. Buchner (s. dessen verdienstvolles Werk »die Meteoriten in Sammlungen« S. 84) wog der Stein 3 bis 4 K., Bruchstücke desselben befinden sich im Besitze Greg's (9,2 Gr.), in Wien (17,5 Gr.), London (7,02 Gr.), so wie in der v. Reichenbach'schen Sammlung, endlich bei Shepard und Nevill; während die Hauptmasse im Besitze des Prof. Gemmellaro, jetzt in Palermo, geblieben ist. Ueber den Stein selbst theilt Buchner mit, dafs derselbe »dicht, feinkörnig ist und sehr feine silberweifse Eisentheilchen enthält«.

Da Hr. Dr. Krantz nicht nur zwei vor Kurzem von Palermo mitgebrachte gröfsere Stücke des Steins (im Gewichte von 46,602 Gr. und 38,439 Gr.) mir zum Studium zur Verfügung stellte, sondern auch einige kleinere Fragmente zur Analyse übergab, so ergriff ich dankbar die dargebotene Gelegenheit, die Kenntnifs jenes seltenen Steins in etwas zu vermehren. Leider blieb mein Wunsch, etwas Genaueres über den Niederfall des Meteoriten zu erfahren, unerfüllt. Hr. Gemmellaro wandte sich auf meine Bitte an mehrere Personen in Girgenti, es war indefs Niemand mehr aufzufinden, welcher Augenzeuge des Ereignisses ge-

wesen, oder darüber hätte zuverlässigen Bericht geben können. Es ist einer der vielen Meteoritenfälle, deren Erscheinungen für die Wissenschaft vollständig verloren gegangen sind. Die Annahme, dafs zu Girgenti nur Ein Stein gefallen, scheint nach einer brieflichen Mittheilung Gemmellaro's auf Irrthum zu beruhen, derselbe erwähnt nämlich neben dem in seinem Besitze befindlichen, noch einen »ganzen Stein« (*una pietra intera*), welcher gleichfalls von demselben Falle herrühre. Gemmellaro's Stein ist, mit Ausnahme der abgeschlagenen Stücke, ganz umrindet. — Die mir vorliegenden beiden Stücke zeigen sich zum Theil von der schwarzen Schmelzrinde bedeckt. Dieselbe ist etwas wellig, und erhebt sich zu kleinen Höckerchen, welche die Gegenwart des Nickeleisens verrathen. Der Stein ist ein *Chondrit*, licht-graulichweifs, sehr feinkörnig, dem Auge fast gleichartig erscheinend. Im Bruche fällt die grofse Menge allerfeinster schwarzer Schmelzlinien auf. Sie laufen von der äufsern Schmelzrinde aus, und scheinen von dort auch erfüllt worden zu seyn, obgleich es bei ihrer äufserst geringen, zuweilen erst durch die Lupe wahrnehmbaren Dicke unbegreiflich ist, wie sie sich mit Schmelzmasse füllen konnten. Die feinen, sich zu einem verworrenen Maschenwerke verbindenden, schwarzen Schmelzlinien laufen mitten durch die in der Masse erkennbaren Gemengtheile, namentlich die Kugeln und die gerundeten Krystallkörner des Olivins, hindurch. Um die Magnetkiespartikel schmiegen sich die Schmelzlinien meist herum, doch sah ich auch zuweilen, dafs jene von denselben durchzogen werden. Das der Silicatmasse eingemengte Nickeleisen ist von silberweifser Farbe. Die Menge desselben ist geringer als z. B. in den Pultusker Steinen. Wie bei dem Krähenberger Aërolithen (s. dies. Ann. Bd. 136, S. 328 bis 336) bildet auch hier das Nickeleisen neben den runden oder gezackten Körnern auch die Ausfüllung feinster Gänge oder Adern. Der Magnetkies erscheint in etwas gröfserer Menge als das Eisen, er ist von speisgelber bis tombakbrauner Farbe, zuweilen auch stahlblau angelaufen. Die Körnchen des Magnetkieses

gruppiren sich wohl zu kleinen Kreisen (resp. Kugelflächen), welche an dem sphärischen Gefüge des Steins theilnehmen. Auch die Körnchen des Chromeisens gesellen sich dazu, so dafs auf diese Weise die kugelige Structur des Steins deutlicher hervortritt. Eigentliche dunkle Chondritkugeln, welche beim Zerschlagen des Steins ihren Zusammenhalt bewahren, und auf der einen Bruchfläche eine gerundete Höhlung zurücklassen, sind nur in sehr geringer Zahl vorhanden. Wohl aber bemerkt man häufig jene sphärischen Partien, welche durch den Gesteinsbruch zerrissen werden, und einen schimmernden, oft etwas faserigen Bruch zeigen. Ihre Farbe ist grau oder ganz lichtgrün, letzterer Farbenton wohl von einer Spur Nickeloxyd herrührend. Gerundete Krystallkörner von gelblicher Farbe sind der Analogie nach wohl für Olivin zu halten. Unter dem Mikroskope erscheint die Hauptmasse des Steins als ein Aggregat weifser krystallinischer Theilchen. Wofür ein äufserst kleines, gelblich grünes, glimmerähnliches Krystallblättchen, welches im Gemenge wahrgenommen wurde, zu halten, mufs dahingestellt bleiben. Das spec. Gewicht des Meteoriten von Girgenti, an einem jener gröfsern Stücke bestimmt, beträgt 3,549 (bei $18\frac{1}{2}^{\circ}$ C.), und steht demnach zwischen den Steinen von Pultusk und dem von Krähenberg. Die mit dem Magneten ausziehbaren Theile wurden zu 12,0 Proc. des ganzen Steins bestimmt. Diese enthalten aber aufser einer sehr kleinen Menge von Magnetkies noch einige Silikattheile. Nachdem diese von der, durch die Analyse (zu welcher nur 0,215 Gr. zur Verfügung standen), gefundenen Zusammensetzung abgezogen waren, stellte sich das Verhältnifs wie folgt, heraus:

8,3 Proc. Nickeleisen
91,7 » unmagnetische Theile.

Die Menge des Nickeleisens beträgt demnach hier mehr als im Krähenberger Steine, weniger aber als in den Pultusker Meteoriten. Für die Mischung des Nickeleisens fand ich

87,3 Eisen
12,7 Nickel.

Diese Nickeleisen-Legirung kommt demnach derjenigen von Krähenberg nahe, welche 84,7 Eisen neben 15,3 Nickel enthält. Die Zusammensetzung der unmagnetischen Theile wurde in einer, mittelst Schmelzen mit kohlensaurem Natron ausgeführten Analyse (1,078 Gr.) wie folgt ermittelt:

Magnetkies [1]	Chromeisen	1,20
	Schwefel	2,24
	Eisen	3,43
	Kieselsäure	43,41
	Thonerde	1,57
	Magnesia	26,84
	Kalkerde	1,85
	Eisenoxydul	17,96
	Manganoxydul	Spur
	Verlust (Natron)	1,50
		100,00.

Nach Abzug von Chromeisen und Magnetkies ergiebt sich die procentische Menge der Silicate des agrigentinischen Meteoriten:

Kieselsäure	46,61	Ox. 24,19
Thonerde	1,68	0,78
Magnesia	28,89	11,55
Kalkerde	1,99	0,57
Eisenoxydul	19,22	4,33
Natron	1,61	0,66
	100,00.	

Die Summen der Sauerstoffmengen, welche wir in den sämmtlichen Basen annehmen, verhält sich zum Sauerstoff der Kieselsäure wie 1 : 1,352.

Eine directe Bestimmung der Alkalien, so wie der Nachweis von Kobalt und anderer etwa in kleinster Menge vorhandener Stoffe mufsten unterbleiben, da mir nur 2 Gr. zur

1) Wenn die Zusammensetzung dieser Schwefeleisen-Verbindung FeS seyn sollte, also entsprechend der Formel des Troilits, so würden 2,24 Proc. Schwefel mit 3,92 Proc. Eisen verbunden seyn. Vergl. Dana, *Mineralogy p.* 58 und Petersen „Magnetkies von Auerbach," 9. Ber. Offenb. Verein f. Naturkunde.

ganzen chemischen Untersuchung zur Verfügung standen. Ein Vergleich obiger Analyse mit der Zusammensetzung der Steine von Krähenberg und Pultusk zeigt eine so grofse Uebereinstimmung, wie wir sie gröfser bei irdischen Gesteinen nicht finden können.

Erklärung der Taf. IV, Fig. 1 bis 18.

Fig. 1. Anorthit, Vesuv, in normaler Stellung, d. h. der rechte obere Octant des eingeschriebenen Axenkreuzes wird von lauter stumpfen Winkeln gebildet. S. 452.

Fig. 2. Anorthit in gewendeter Stellung. Unter den ebenen Winkeln des rechten obern Octanten sind zwei spitz, diejenigen zwischen den Axen *a* und *b*, so wie zwischen den Axen *b* und *c*. Man erhält die Stellung der Fig. 2 aus der normalen, wenn man den Krystall 180° dreht um eine in der makrodiagonalen Ebene liegende Normale zur Verticalaxe *c*. S. 453.

Fig. 3. Anorthit-Zwilling. Drehungsaxe die lange Diagonale der Basis oder die Axe *b*, Verwachsungsebene *P*. Die Figur soll die Nichtüberdeckbarkeit der Basen PP zeigen und die Entstehung der dadurch bedingten Ueberwachsungskanten. Durch zwei feine Linien ist das auf der Fläche M entstehende körperliche Ueberwachsungsdreieck angedeutet. S. 454.

Fig. 4. Anorthit-Durchkreuzungszwilling, Drehungsaxe die Axe *b*. Auf den Flächen MM die schiefen Ueberwachsungskanten.

Fig. 5. Die Basen beider Zwillingsindividuen der Fig. 3. S. 456.

Fig. 6. Anorthit-Zwilling, Vesuv. Einspringende Zwillingskanten auf den Flächen en, op, yy etc. S. 462.

Fig. 7. Oligoklas vom Vesuv, 7*a* gerade Projection auf die Horizontalebene mit allen beobachteten Flächen.

Fig. 8, 8*a*. Oligoklas-Zwilling. Drehungsaxe die Normale auf *M*. S. 473.

Fig. 9, 9*a*. Oligoklas-Zwilling. Drehungsaxe die Kante *T*:*l*

oder die Verticalaxe. 9*b* die beiden Individuen besitzen eine unsymmetrische Ausbildung. S. 474.

Fig. 10. Oligoklas-Zwilling. Drehungsaxe die in der Basis liegende Normale zur Brachydiagonalen, oder die Makrodiagnale. S. 478.

Fig. 11. Wollastonit, Vesuv; 11*a* gerade Projection auf die Horizontalebene; 11*b* auf die Längsfläche. S. 484.

Fig. 12, 12*a*. Orthit, Vesuv. *y* am Orthit früher nicht beobachtet. S. 492.

Fig. 13. Humit II Typus, Drillingskrystall. S. 520.

Fig. 14, 14*a*. Humit II Typus, einfacher idealer Krystall mit vollflächiger Ausbildung. S. 520.

Fig. 15, 15*a*. Humit II Typus, Durchkreuzungszwilling, mit hemiëdrischer Ausbildung der rhombischen Octaëder $r^{\frac{1}{3}}$, r^3 und r^2. S. 521.

Fig. 16, 16*a*. Neues Mineral von Laach, Amblystegit in schiefer und gerader Projection. S. 530.

Fig 17, 17*a*. Vielfacher Sanidin-Zwilling, Vesuv, in der Sammlung zu Neapel. Sechslingsgruppe, bestehend aus zwei, parallel *P* verbundenen sogenannten Bavenoër-Drillingen; in schiefer und gerader Projection. S. 538.

Fig. 18, 18*a*. Vielfacher Zwilling des künstlichen Feldspaths von Sangerhausen. Acht Individuen, verbunden zu vier Bavenoër-Zwillingen, bilden die Gruppe. S. 540.

Anmerkung 1. Alle, welche sich für die schwierigeren Fragen der Krystallographie interessiren, werden gewifs die zur Abhandlung G. Rose's »Ueber die regelmäfsigen Verwachsungen des Albit's« (d. Ann. Bd. CXXIX, S. 1 – 15) gehörigen, vortrefflichen Figg. 2 und 3 Taf. 1 mit neuer Belehrung wiederholt betrachten, um so mehr da dieselben durch eine Vergleichung mit unserm Anorthitzwilling ein erhöhtes Interesse gewinnen. Es mögen in Bezug auf diese und die nächstfolgenden Figuren derselben Tafel einige Bemerkungen gestattet seyn. Es findet nämlich ein Unterschied in Rücksicht der nicht überdeckbaren Kanten (oder Ränder) der Verwachsungsflächen $P\underline{P}$ beider Individuen statt zwischen dem Periklinzwillinge des Albits (G. Rose, (Figg. 2 und 3) und unserem Anorthit. Bei letzterem convergiren die betreffenden Kanten (also $l : P$ mit $\underline{T} : \underline{P}$, $f : P$ mit $\underline{z} : \underline{P}$ und ebenso $T : P$ mit $\underline{l} : \underline{P}$, $z : P$ mit $\underline{f} : \underline{P}$) nach dem

Ende der makrodiagonalen Axe, da ja diese hier Drehungsaxe ist. Bei dem Albit convergiren umgekehrt jene Kanten nach dem Ende der, beiden Individuen gemeinsamen brachydiagonalen Axe. Die Divergenz oder Convergenz der nicht überdeckbaren Ränder der Verbindungsebenen bedingt nun die Richtung der Ueberwachsungskanten. Dieselben *senken* sich, wenn das untere Individuum gegen das obere fortwächst (wie es in Rose's Fig. 2 rechts vorne, in meiner Fig. 3 rechts hinten stattfinden würde) nach derselben Seite *hinab*, wohin die Randkanten *convergiren*. Ueberwachsungskanten sind aber überhaupt nur da möglich, wo Flächen sich *einspringend* begegnen, also in den Rose'schen Figg. 2 auf der rechten Seite, und 4 auf der linken Seite. In den Figg. 4 bis 7, denen in Bezug auf den Verlauf der Zwillingskanten über die Prismenflächen offenbar eine mehr nur theoretische Bedeutung zukommt, haben wir es augenscheinlich nicht mit Ueberwachsungskanten zu thun. Eine Kante dieser Art, wenn sie zwischen den Flächen $l : \underline{T}$ Fig. 2 zur Ausbildung käme, würde eine vom Verlaufe der entsprechenden Kante in Fig. 4 gerade entgegengesetzte Richtung haben; während die, einen ausspringenden Winkel bildenden Flächen $T : \underline{l}$ derselben Figur nach dem Gesetze der Ueberwachsung überhaupt nicht zum Schneiden kommen können. Dasselbe gilt für die Flächen $\underline{T}$ und l der Fig. 3; während die Ueberwachsungskante von T und $\underline{l}$ so verlaufen würde, wie sie in Fig. 5 gezeichnet ist. In keinem Falle darf man sich vorstellen, dafs die Zwillingskanten der Figg. 4 bis 7 (wenn dieselben überhaupt für den Albit in Einer Ebene liegen können), der Verbindungsebene der Individuen entsprechen. Diese ist vielmehr, wenn auch wellig gekrümmt, im Allgemeinen parallel P, wie auch immer die nicht überdeckbaren Basisränder zur Ausgleichung, und die Prismenflächen zur Berührung kommen mögen.

Anmerkung 2. In dem Verzeichnisse der Mineralien des Monte Somma und des Vesuvs (Leonh. und Bronn, N. Jahrb. 1853, S. 257. Roth, Vesuv S. 364), welches Scacchi auf Ersuchen C. von Leonhard's verfafste, wird auch Albit genannt. Durch gütige briefliche Mittheilungen des Hrn. Senators Scacchi (d. d. 21. Aug. und 19. Oct.) habe ich die Gewifsheit erlangt, dafs jener Albit mit unserem Oligoklase identisch ist. Scacchi hatte die Gefälligkeit, mir seine den »Albit« betreffenden, nicht veröffentlichten Originalnotizen von drei trefflichen Handzeichnungen begleitet, zu übersenden. Die letztern stellen dar: Zwillinge nach dem Gesetze »Drehungsaxe die Vertikale« (so auch von ihm gedeutet), und zwar einen aus zwei rechten und einen aus zwei linken Hälften gebildeten Krystall, dann einen Zwilling nach dem Gesetze »Drehungsaxe die Normale zu *M*.« S. fand an seinen Krystallen bereits vor mehr als 20 Jahren folgende Flächen auf: *T*, *l*, *z*, *f*, *M*, *P*, *x*, *y*, *r*, *n*, *o*, *p*, *u*, *g*. S.'s Flächenbezeichnung ist bekanntlich eine ganz eigenthümliche, nicht

auf Parameter gegründete, mehr eine blofse Numerirung). Nicht ohne Interesse ist die Vergleichung der von ihm (Febr. 48, Nov. 50) gemessenen Winkel mit den obigen.

Kr. 1 (ähnlich meiner Fig. 9) $M : T = 118° 18'$; $M : y = 89° 30$; $r : y = 163° 12'$; $M : P = 86° 15'$.

Kr. 2. (s. Fig. 8) $M : z = 149° 10'$; $M : T = 118° 9'$; $M : l = 119° 30'$; $M : P = 86° 30'$.

Kr. 3 (wie Fig. 9, nur liegt P vorne links) »Genaue Messungen« $M : P = 86° 30'$; $M : x = 87° 36'$; $M : \underline{x} = 92° 46'$; $M : r = 88° 35'$; $M : u = 121° 52'$; $M : y = 89° 40'$; $P : x = 128° 10'$; $P : r = 115° 5'$; $P : y = 98° 25'$; $M : o = 114° 55'$.

Kr. 4 (wie Fig. 9) $f : M = 149° 58'$; $f : z = 119° 25'$ (über M); $f : l = 150° 49'$; $M : P = 86° 41'$; $M : x = 88° 5'$; $\underline{M} : \underline{P} = 86° 39'$ $\underline{M} : \underline{x} = 87° 8'$.

Der Auswürfling, welchem die Krystalle 1 bis 3 entnommen waren, stellt ein Aggregat dar von »blättrigem Albit, röthlichbraunem Granat, dunkelgrünem Augit, mit einzelnen Krystallen von Nephelin.« Eine Spaltbarkeit parallel einer Fläche des rhomboïdischen Prisma's konnte S. nicht auffinden. Derselbe glaubte beobachtet zu haben, dafs bei den Zwillingen mit »Drehungsaxe die Verticale« die Flächen $M : P : \underline{x} : \underline{M}$ in Eine Zone fallen. (Wenn auch bei der wechselnden Lage von x dies zuweilen recht angenähert der Fall seyn mag, so zweifle ich nicht, dafs eine ganz genaue Beobachtung z. B. mit dem Fernrohrgoniometer stets eine Abweichung der Reflexbilder jener Flächen ergeben wird.) »Die Krystalle sind stets Zwillinge und mit demjenigen Ende aufgewachsen, an welchem die Flächen $P\,\underline{P}$, $x\,\underline{x}$ aussspringende Winkel bilden würden.« Der Kr. 4 war einem »aus Albit, Augit, Glimmer, grauem Sodalith, Vesuvian bestehendem Handstücke entnommen. Die Albitkrystalle sind zuweilen von Augitprismen durchwachsen.«

Anmerkung 3. Mein verehrter Freund Hr. Dr. Hessenberg ermächtigt mich zu folgender Mittheilung in Betreff des, vor einer längeren Reihe von Jahren von ihm beschriebenen und gezeichneten Humitdrillings Typ. II. Ein wiederholtes, ganz genaues Studium jenes kleinen und aufserordentlich schwierig zu enträthselnden Krystalls hat denselben erkennen lassen, dafs seine frühere Auffassung (Min. Not. 1. Forts. S. 18—19) nicht vollkommen zutreffend sey. Es liegt vielmehr auch hier das von Scacchi für den Typ. II aufgestellte Zwillingsgesetz vor »Zwillingsebene e^1 Sc.« (a^2 Des Cl; $\infty \breve{P} 5$ für die oben den Humitkrystallen gegebene Stellung). Die Flächen r^2 und $\underline{r}^2$ coincidiren mit einander, worin der Beweis für die Richtigkeit des ausgesprochenen Gesetzes beruht; etwaige kleine Abweichungen im Niveau sind für Störungen zu halten. In Bezug auf die von ihm neu beschriebene Fläche $\frac{1}{3}\breve{P}\infty$ weist Hr. Hessenberg auf folgende

Thatsache hin: Wenn man den Drilling Fig. 20 (Abh. Senk. Ges. Bd. II Taf. XIV) am Goniometer im Sinne der Prismenzone dreht in der Weise, dafs zuerst die untere Fläche $\breve{P}\infty$ (e^2) spiegelt, dann die obere, so erhält man nun den Reflex der Fläche $\frac{1}{3}\breve{P}\infty''$ (e) des in der Figur oben befindlichen Individuums eher, als denjenigen der Fläche $\frac{1}{3}\breve{P}\infty$ (e) des ersten Individuums. Uebersieht man die zuweilen haarfeine Zwillingsfuge, so kann man sehr leicht die Fläche $\frac{1}{3}\breve{P}\infty''$ des oberen Individuums für eine Abstumpfung der Kante $\breve{P}\infty : \frac{1}{3}\breve{P}\infty$ des ersten Individuums halten. Geschieht es, so würde der Fläche in Bezug auf dieses Individuum die Formel $\frac{3}{5}\breve{P}\infty$ zukommen. Nur diejenigen, welche selbst versucht haben, das scheinbar »fast unentwirrbare Durcheinander« der dennoch bewundernswerth gesetzmäfsigen Humitdrillinge Typ. II zu entziffern, vermögen zu beurtheilen, wie leicht man Täuschungen anheimfällt bei dem Aufblitzen der fast dem Auge unsichtbaren Flächen. — Hr. H. erklärt demnach die auf seine frühere Mittheilung gegründeten Worte Des Cloizeaux's im *Manuel d. Min. p.* 141: »*De son côté etc.*« für nicht erwiesen.

Anmerkung 4. Aus meiner Analyse des Labrador's aus dem Närödal (s. Mitth. No. 32, diese Ann. Bd. 136, S. 424) glaubte ich den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs die untersuchte Varietät nicht als eine isomorphe Mischung von Anorthit und Albit betrachtet werden könne. Mein verehrter Freund, Hr. Dir. Prof. Tschermak, hielt indefs auch in Bezug auf den Närödaler Labrador, gestützt auf eine neue Analyse des Hrn. Prof. Ludwig in Wien, seine Theorie aufrecht, dafs die Kalknatronfeldspathe isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit seyen (»Bemerkungen über die chem. Constitution der plagioklast. Feldsp. diese Ann. Bd. CXXXVIII, S. 162—171). Nachdem eine neue Analyse von mir ein der ersten ähnliches Resultat ergeben (s. »Nochmals der Labrador aus dem Närödal, diese Ann. Bd. CXXXVIII, S. 171), ersuchte ich Hrn. Prof. Rammelsberg, bei der Wichtigkeit des in Rede stehenden Minerals für die chemische Theorie der Feldspathe, sich der Mühe einer wiederholten Analyse desselben zu unterziehen. Von lebhaftem Interesse für diese Frage erfüllt, hatte Hr. R. die dankenswerthe Gefälligkeit, meine Bitte zu erfüllen. Derselbe bestimmte zunächst nur Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, die Bestimmung des Natrons einer spätern Analyse vorbehaltend.

	Ludwig	Rammelsberg	Rath (Anal. I)
Kieselsäure	48,94	51,36	51,24
Thonerde	33,26	32,50	31,31
Kalkerde	15,10	15,34	15,63
Natron	3,30	Verlust 0,80	Natron 1,86

Rammelsberg's Resultat steht demnach in Bezug auf Thonerde und Kalkerde zwischen den Zahlen Ludwig's und den meinigen,

während die Kieselsäuremengen bei R. und mir fast genau übereinstimmen [1]).

Anmerkung 5. In Bezug auf den von mir (s. Mitth. 25, Bd. CXXXV, S. 579, im Ausz. in Verh. Niederrhein. Ges. Sitz. 7. Nov. 1867) als ein bisher nicht beobachtetes Vorkommnifs erwähnten »rothen Olivin in den Laacher Sanidin-Auswürflingen« (»Farbe und Durchscheinendheit erinnern ganz an jene edle, stark durchscheinende Abänderung des Rutils aus dem Dolomit des Binnenthals«) hat Hr. Prof. Fuchs in Heidelberg die Güte, mich zu belehren, »dafs in Laven die rothe Farbe am Olivin mehrfach vorkomme« (s. Heidelb. Jahrb. d. Litt. 1869, 1). Mit diesen in Folge späterer Veränderungen gerötheten Krystallen, welche wohl allgemein bekannt sind (ich beschrieb solche von unserem vulkanischen Forstberge bei Laach, s. Zeitschr. d. d. geol. Ges. 1864 S. 79), hat indefs der kleine durchscheinende blutrothe flächenreiche Olivinkrystall in der Sammlung des Hrn. Oberpostdirectors Handtmann in Coblenz keine weitere Aehnlichkeit.

Anmerkung 6. Der Charakter der Doppelbrechung des Trydimits wurde an den von Geh. R. Rose künstlich dargestellten Krystallen durch Geh. R. Max Schultze als positiv (also entsprechend derjenigen des Quarzes) bestimmt.

III. *Nachtrag zu dem Aufsatze »Ueber die Krystallformen von Salzen einiger vom Phenol sich ableitenden Sulfosäuren«* [2]); *von G. vom Rath.*

Die beiden, in Bezug auf ihre Form hier zu beschreibenden Salze, ein Kali- und ein Kupfersalz wurden, wie auch die früher gemessenen, von Hrn. Prof. Kekulé dargestellt. Derselbe erläuterte die Zusammensetzung und Darstellung der in Rede stehenden Verbindungen durch folgende gütige Zuschrift.

»Sie erinnern sich aus der frühern Mittheilung, dafs bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere

1) Anm. bei der Corr. Eine höchst sorgfältige directe Natronbestimmung durch Hrn. Prof. Rammelsberg ergab 3,29 Proc., also nahe übereinstimmend mit der Analyse des Prof. Ludwig. R. schliefst daraus, dafs die Substanz des Närödaler Labradors nicht homogen ist.

2) S. Ann. Bd. CXXXV, S. 591.

Modificationen einer Sulfosäure entstehen; die Phenolmetasulfosäure und die Phenolparasulfosäure. Die erstere entsteht, wie ich in der Zwischenzeit nachgewiesen habe (Berichte der Niederrhein. Gesellsch. Sitz. d. chem. Section v. 26. Juni 1869), wenn ein Gemisch von Phenol und Schwefelsäure einige Tage sich selbst überlassen bleibt; die zweite Modification wird nur beim Erhitzen des Gemisches in gröfserer Menge erhalten. Die beiden Salze, deren Form Sie jetzt nachträglich zu bestimmen so gefällig waren, gehören der Phenolparasulfosäure an. Es sind

1. Das Kalisalz: $C_6H_4(OH)SO_3K$. Es ist wasserfrei.

2. Eine Form des Kupfersalzes. Das Kupfersalz dieser Säure krystallisirt nämlich beim Erkalten der heifsen Lösung oder auch beim freiwilligen Verdunsten bei Sommertemperatur in den grünen luftbeständigen Krystallen, deren Form sie schon beschrieben haben. Dieselben enthalten 3 Mol. Krystallwasser; ihre Formel ist: $C_6H_4(OH)SO_3 + 3H_2O$. Läfst man das Salz dagegen während der kälteren Jahreszeit freiwillig verdunsten, so erhält man die blauen Krystalle von der Farbe des Kupfervitriols, die sie jetzt in Händen haben. Diese Krystalle verwittern sehr leicht; sie enthalten 5 Mol. Krystallwasser. $C_6H_4(OH)SO_3Cu + 5H_2O$.

Dieses blaue Salz hat eine ganz aufsergewöhnliche Neigung, grofse Krystalle zu bilden; ich habe öfter Krystalle besessen, welche bis zu 2 Zoll lang waren; einzelne in einer Schale zurückbleibende Tropfen erstarren bisweilen zu einem einzigen wohlausgebildeten Krystalle.«

Parasulfosaures Kali. Krystallsystem rhombisch. Axenverhältnifs

$$a : b : c = 0{,}87988 : 1 : 1{,}0076.$$

Diefs Verhältnifs wurde hergeleitet aus folgenden zwei Messungen:

$o : o''$ (makrodiag. Endkante) = 102° 14′
$o : o'$ (brachydiag. Endkante) = 112 56

Beobachtete Flächen: $o = (a : b : c)$; P
$m = (a : b : \infty c)$; ∞P
$b = (b : \infty a : \infty c)$; $\infty P \infty$.

Die Form der lichtgelblich gefärbten Krystalle ist tafelförmig durch Vorherrschen der Längsfläche.

	Berechnete Kanten	Gemessene Kanten
$o : o'$ (Seitenkante)	$= 113^\circ\ 30'$	
$o : m$	$= 146\ 45$	$147^\circ\ 4'$
$m : m'$ (vorne)	$= 97\ 18\frac{2}{3}$	$97\ 20$
$o : b$	$= 123\ 32$	$123\ 33.$

Parasulfosaures Kupfer. Krystallsystem triklin. s. Figuren 19 und 19*a*. Axenverhältnisse

$$a : b : c = 0{,}77036 : 1 : 0{,}61495.$$

$$A = 99^\circ\ 13'; \quad B = 97^\circ\ 21'; \quad C = 98^\circ\ 40';$$
$$\alpha = 98^\circ\ 16'; \quad \beta = 96^\circ\ 6'; \quad \gamma = 97^\circ\ 38\frac{1}{2}'.$$

Diese Winkel beziehen sich auf den rechten oberen Octanten. Die Bedeutung von A, α etc. s. d. Annalen Bd. CXXVIII, S. 29.

Die der Berechnung zu Grunde gelegten Fundamentalwinkel sind:

$$a : b = 98^\circ\ 40'$$
$$a : d = 133\ \dot{0}$$
$$b : d = 101\ 56 \text{ über } f$$
$$c : d = 102\ 52$$
$$d : g = 153\ 50.$$

Beobachtete Flächen:

$f = (a : b : c);$ P
$g = (a : b' : c);$ $'P$
$e = (a' : b : c);$ $_{,}P$
$h = (a' : b' : c);$ $P_{,}$
$a = (a : \infty b : \infty c);$ $\infty \breve{P} \infty$
$b = (b : \infty a : \infty c);$ $\breve{\infty} P \infty$
$d = (a : c : \infty b);$ $'\bar{P}' \infty$
$c = (a' : c : \infty b);$ $_{,}\bar{P}_{,} \infty$
$i = (2b : c : \infty a);$ $\frac{1}{2}\breve{P}' \infty$
$k = (2b' : c : \infty a);$ $\frac{1}{2}'\breve{P} \infty.$

Es beträgt die Neigung der Kante

$e : f$ zur Axe $c = 52^{\circ}\ 31\frac{1}{3}'$
$g : h$ » » » $= 64\ 32\frac{1}{3}$
$f : g$ » » » $= 47\ 42\frac{1}{3}$
$e : h$ » » » $= 55\ 10.$

Aus den Axenverhältnissen berechnen sich folgende Winkel:

	berechnet	gemessen
$a : c$	$124^{\circ}\ \frac{1}{3}'$	$124^{\circ}\ 9'$
$a : e$	$114\ 59$	
$a : f$	$129\ 26$	
$a : g$	$127\ 25\frac{1}{3}$	
$a : h$	$125\ 2$	
$b : c$	$88\ 3$ über h	
$b : e$	$118\ 47\frac{1}{3}$	$118\ 46$
$b : f$	$124\ 4\frac{1}{3}$	$123\ 52$
$b : g$	$104\ 14$	
$b : h$	$115\ 40$	
$c : e$	$153\ 9\frac{1}{3}$	$153\ 10$
$c : h$	$152\ 23$	$152\ 21$
$d : f$	$157\ 51\frac{1}{3}$	$157\ 34$
$e : f$	$115\ 35$	
$e : h$	$125\ 32\frac{1}{3}$	$125\ 32\frac{1}{3}$
$g : f$	$131\ 41\frac{1}{3}$	
$g : h$	$107\ 32\frac{1}{3}$	$107\ 27$

Die Messung der Krystalle dieses Kupfersalzes, welche mittelst des Fernrohrgoniometers geschah, bot wegen ihrer grofsen Verwitterbarkeit einige Schwierigkeit dar. Ein frisch aus der Mutterlauge genommener Krystall ist bereits nach kaum einer Stunde zu Messungen untauglich.

IV. *Versuche über Zerstreuungsbilder; von Wilhelm von Bezold.*

Im Bande XIV. 2. S. 1 bis 30 des Archivs für Ophthalmologie habe ich eine Abhandlung veröffentlicht: »Ueber Zerstreuungsbilder auf der Netzhaut.« In diesem Aufsatze wurde eine Reihe von Versuchen beschrieben, bei welchen durch Betrachtung gewisser Figuren aus Entfernungen, für welche man nicht mehr accommodiren kann, förmliche Trugbilder entstehen. Die Entstehung dieser Trugbilder läfst sich nun vollständig erklären, wenn man die Theorie der Zerstreuungsbilder mathematisch entwickelt, und dann darauf gestützt die Helligkeit an irgend einer Stelle eines solchen Bildes sucht. Dieſs ist in der angeführten Arbeit geschehen, und dabei eine vollständige Uebereinstimmung mit den Resultaten der Beobachtung und Messung erzielt worden.

Da jedoch die Anstellung solcher physiologisch optischer Versuche manchen Personen nur mit Schwierigkeit und nicht in überzeugender Weise gelingt, und da es auch nicht jedermanns Sache ist, längeren mathematischen Deductionen zu folgen, so war ich darauf bedacht, das Wesentliche der Erscheinung durch einen Versuch mit einer Linse objectiv anschaulich zu machen.

Da diese Versuche, welche ich erst neuerdings angestellt habe, ebenso leicht ausführbar als hübsch und überraschend sind, so dürfte ihre Beschreibung wohl auch hier am Platze seyn. Vorerst sollen jedoch in Kürze die subjectiven Versuche reproducirt werden, welche den Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung bildeten.

Es war mir häufig aufgefallen, dafs manche Objecte im Zerstreuungsbilde, d. h. bei der Betrachtung aus einer Entfernung, für welche man nicht accommodiren kann, ziemlich deutliche Conturen zeigen, und bei veränderter Farbe und Gestalt zur Entstehung förmlicher Trugbilder Anlafs geben

können. So erschienen mir z. B. kleine, ovale, sehr dunkle Photographien in weifsem Carton und dunklem ovalen Rahmen aus einer Entfernung von mehreren Fufsen, d. i. aus einer Distanz, welche die meines Fernpunktes (6 Zoll) beträchtlich übertrifft, als milchweifse ovale Flecke auf bräunlichem dunklerem Grunde. Tapeten zeigten mir unter den gleichen Umständen oft ein gänzlich verändertes Muster usw.

Indem ich diese Trugbilder genau studirte, gelang es mir, einige Figuren herzustellen, welche diese Erscheinungen in höchst auffallendem Grade zeigen, und zugleich einen sehr einfachen und schlagenden Beweis für die Farbenabweichung des Auges liefern.

Das Ergebnifs der Versuche, welche man mit diesen Figuren anstellen kann, ist selbstverständlich von der Beschaffenheit des beobachtenden Auges abhängig. Die folgenden Beschreibungen beziehen sich alle auf ein kurzsichtiges Auge, da ich selbst an Myopie leide. Ein normales Auge mufs sich demnach zur Wahrnehmung derselben Erscheinungen eines passenden Convexglases bedienen. Für ein übersichtiges Auge müssen die Figuren in viel kleineren Dimensionen ausgeführt und dem Auge genähert werden, während man sie vom kurzsichtigen entferne. Unter diesen Voraussetzungen wird auch der Uebersichtige dieselben Erscheinungen beobachten, wie der Kurzsichtige, nur werden die Färbungen im entgegengesetzten Sinne auftreten, d. h. es werden sich die complementaren Töne zeigen, also z. B. statt eines bläulichweifsen ein röthlich gelber Fleck erscheinen, statt eines röthlichbraunen Ringes ein blauschwarzer usw. Selbstverständlich kann auch ein Normalsichtiger die Versuche in dieser Weise anstellen, und sich so die Benutzung eines Convexglases ersparen.

Die Versuche sind nun folgende:

Betrachtet man einen kreisrunden schwarzen Fleck (Fig. 17 Taf. V) auf weifsem Grunde zuerst aus der gröfsten Distanz, für welche man accommodiren kann, und entfernt man sich dann allmählig immer weiter von demselben, so scheint er sich immer mehr zusammenzuziehen, während ein

ihn umgebender grauer Hof fortwährend an Umfang gewinnt. Mit einem Male aber verschwindet das schwarze Centrum vollständig und an seine Stelle tritt ein heller, etwas bläulich gefärbter Fleck, der bei zunehmender Entfernung sich immer mehr vergröfsert, bis endlich das Ganze nebelartig verschwimmt. Diese Erscheinung ist jedoch wenig auffallend, und leicht nach bekannten Grundsätzen zu erklären.

Anders gestaltet sich jedoch die Sache, wenn man an die Stelle des unbegränzten Grundes einen weifsen Ring (Fig. 18 Taf. V) treten läfst, wobei man den äufseren Radius desselben am Besten dreimal so grofs wählt als den innern. Dann sieht man in der richtigen Entfernung eine ziemlich gut begränzte, entschieden bläulich weifse Fläche an die Stelle des schwarzen Punktes treten, umgeben von einem dunkleren röthlich braunen Ringe, der abermals von einem helleren umschlossen wird.

Die Figur ist demnach im Zerstreuungsbild vollständig *umgekehrt*, man sieht das *Negativum* des Originals, jedoch ein wenig gefärbt.

Viel schöner sieht man diese Umkehrungen und zwar mehrmals nacheinander, wenn man eine Reihe abwechselnd heller und dunkler, concentrischer gleichbreiter Ringe dem Auge darbietet. Betrachte ich die Fig. 19 (ein Normalsichtiger oder Uebersichtiger bringe statt dessen die kleinere Fig. 19*a* nahe ans Auge) aus verschiedenen Entfernungen, so kann ich zwei, ja sogar drei Umkehrungen beobachten, dann aber nimmt bei fortgesetzter Entfernung vom Objecte das Ganze eine höchst eigenthümliche Gestalt an. Die Kreislinien, die bei der ersten Umkehrung noch ganz regelmäfsig erscheinen, zeigen bei der zweiten schon bedeutende Abweichungen von ihrer ursprünglichen Form und gehen endlich in ein System mannigfaltig gekrümmter und unterbrochener Linien über. Bei binocularer Betrachtung erhält man den Eindruck einer Rosette.

In Fig. 21 und 22 Taf. V habe ich versucht diese Erscheinung zu zeichnen, wie sie sich bei einäugiger (Fig. 21) und bei doppeläugiger (Fig. 22) Betrachtung darstellt. Uebrigens

ist es kaum möglich, diese Trugbilder durch eine Zeichnung fest zu halten, da ein einziger Lidschlag genügt, um das Ganze wesentlich umzugestalten.

Die zuletzt beschriebene Erscheinung wurde schon früher einmal, freilich in ganz anderer Form, von Helmholtz beobachtet. Helmholtz sagt nämlich [1]), dafs ein System feiner concentrischer Kreislinien, sehr nahe ans Auge gebracht, eigenthümliche Verzerrungen zeige. Die interessante Umkehrung der Figur so wie die dabei auftretenden Farben sind ihm jedoch vollkommen entgangen, was sehr leicht erklärlich ist, da der Versuch in dieser Form viel schwerer anzustellen ist: denn einerseits wirken die Accommodationsanstrengungen, welche das Auge immer macht, wenn man ihm Gegenstände sehr nahe bringt, äufserst störend, und andrerseits ist es schwer bei einer solchen Lage des Objectes gegen das Auge eine günstige Beleuchtung zu erzielen.

Aehnliche Erscheinungen kann man an Systemen von gleichbreiten abwechselnd hellen und dunklen parallelen Streifen, wie sie Fig. 20 zeigt, wahrnehmen.

Alle diese Zerstreuungsbilder sind mehr oder minder gefärbt. Diese Färbungen, welche in der Farbenabweichung des Auges ihren Grund haben, werden um so lebhafter sichtbar, je rascher man sich von der Figur entfernt, am Auffallendsten in dem Augenblicke der Umkehrung des Zerstreuungsbildes. Beobachtet man bei monochromatischem Lichte, so fallen die Farbenänderungen weg und man hat es mit blofsen Helligkeitsänderungen zu thun. Man kann demnach durch blofse Betrachtung der Figuren 19 und 20 ein Urtheil über die Zusammensetzung des Lichtes gewinnen, welches z. B. ein gefärbtes Glas, das man während der Beobachtung vor das Auge hält, durchläfst. In ähnlicher Weise kann man mit blofsem Auge das Licht analysiren, welches Pigmente liefern, mit denen man die weifsen Ringe oder Streifen überstrichen hat.

Alle diese Erscheinungen lassen sich durch theoretische Betrachtungen bis ins Einzelne erklären, was a. a. O. bereits geschehen ist. Man kann sie aber auch durch künst-

1) Handbuch d. physiolog. Optik S. 140.

liche Hülfsmittel vollkommen nachahmen, wie im Folgenden beschrieben werden soll.

Man belege Glasplatten mit Stanniol und schneide alsdann die oben angegebenen Versuchsfiguren aus diesen Belegungen in der Art aus, dafs die dunklen Stellen durch das Stanniol gebildet werden, während an den hellen dasselbe weggenommen ist. Dann braucht man nur mit Hülfe einer Linse diese Platten von rückwärts passend zu beleuchten, um vermittelst einer zweiten Linse auf einem Schirme ein vergröfsertes oder verkleinertes Bild der Figuren zu erhalten.

Verschiebt man alsdann den Schirm aus der Bildebene, so nimmt man dieselben Erscheinungen wahr, welche oben beschrieben wurden. Auch hier gelingt der Versuch am schönsten mit Fig. 19 Taf. V, und zwar wird er in mancher Hinsicht deutlicher und lehrreicher als bei der Ausführung mit blofsem Auge. Besteht nämlich die Figur aus dunklem Centrum und n hellen Ringen (es ist zweckmäfsig, die Umgebung der Figur ganz abzublenden, d. h. dieselbe auf dunklem Grunde auszuführen), so kann man n Umkehrungen beobachten, d. h. man erhält n mal Figuren mit *hellem* Centrum, während im scharfen Bilde der centrale Kreis dunkel war. Hiebei nimmt aber die Anzahl der umgebenden dunklen Ringe jedesmal um Eins ab, so dafs man zuletzt nur noch einen hellen Fleck auf etwas dunklerem Grunde vor sich hat. Soweit kann man es mit blofsem Auge bei einer einigermafsen gröfseren Anzahl von Ringen nicht treiben, da schon früher die oben beschriebenen Verzerrungen eintreten. Deshalb bezieht sich auf die oben gemachte Bemerkung, dafs man Negative des Originals erblicke, eigentlich nur auf die inneren Ringe.

Benutzt man eine einfache nicht achromatische Linse, so sind die Ringe gefärbt, wie bei den subjectiven Versuchen, und zwar treten diese Färbungen in entgegengesetzter Reihenfolge auf, je nachdem man den Schirm in dem einen oder in dem anderen Sinne aus der Bildebene verschiebt.

Bei einer zusammengesetzten, aber nicht vollkommen achro-

matischen Linse kann man aus diesen Färbungen entnehmen, ob man es mit einer über- oder untercorrigirten Linse zu thun habe. Es dürfte deshalb diese Figur in den richtigen Dimensionen ausgeführt, ein gutes Probeobject für die Prüfung von Fernrohren oder Mikroscopen abgeben.

Bringt man auf die projicirende Linse oder zwischen Linse und Schirm dunkle Körper, klebt man z. B. Oblaten auf die Linse oder hält man die ausgespreizten Finger in den Weg der Lichtstrahlen, so erscheinen die Ringe des Zerstreuungsbildes verzerrt, und zwar um so mehr, je weiter man den Schirm aus der Bildebene entfernt hat. Es treten also hier wieder dieselben Erscheinungen auf, wie bei der subjectiven Ausführung des Versuches, und man hat mithin auf diese Weise den experimentellen Beweis geliefert, dafs Trübungen der brechenden Medien des Auges und Unregelmäfsigkeiten in der Form der Pupille solche Verzerrungen hervorrufen müssen.

Dafs Unregelmäfsigkeiten der brechenden Flächen, mangelhafte Centrirung usw. ebenfalls Störungen im Ringsysteme des Zerstreuungsbildes verursachen, kann man leicht beweisen, wenn man entweder die Linse schief stellt, oder zwei Linsen anwendet und diese mehr oder weniger gut centrirt.

Die Erklärung dieser Erscheinungen sowohl auf der Netzhaut als auf dem Schirme ist ihren Hauptzügen nach leicht zu geben.

Bei zunehmender Entfernung der Projectionsfläche von der Bildebene (im Auge bewegt sich letztere, bei der objectiven Darstellung der Versuche die erstere) nehmen die Dimensionen des von jedem hellen Punkte entworfenen Zerstreuungskreises immer zu, greifen endlich bei den benutzten Objecten übereinander und erzeugen auf diese Weise. Stellen, welche sich durch gröfsere Helligkeit vor ihrer Umgebung auszeichnen. Da bei einem nicht achromatischen Systeme brechender Medien diese Zerstreuungskreise für die verschiedenen Spectralfarben ungleich grofs sind, so tritt dieses Uebereinandergreifen für dieselben nicht

gleichzeitig, sondern successive ein, und es müssen demnach die durch das Uebereinandergreifen erzeugten helleren Stellen gefärbt erscheinen. Dabei ist klar, dafs ein vollkommen symmetrisches dioptrisches System von einem symmetrischen Objecte immer nur symmetrische Zerstreuungsbilder entwerfen kann. Da aber diese Bedingung bei keinem Auge erfüllt ist, wie die sogenannten entoptischen Erscheinungen beweisen, so sind auch die Zerstreuungsbilder der einzelnen Punkte keine gleichförmig helle, regelmäfsig begränzte Kreise, und mithin können auch die Zerstreuungsbilder symmetrischer Objecte nicht symmetrisch bleiben, sondern es müssen Verzerrungen eintreten, und zwar um so mehr, je gröfser die Zerstreuungskreise werden.

Hinsichtlich der schärferen Durchführung dieser hier nur angedeuteten Erklärung mufs ich auf die genannte Abhandlung verweisen.

München den 9. October 1869.

V. *Ueber die Schwingungen einer Luftplatte, welche denen einer festen Scheibe entsprechen;* von *E. H. Vierth*,

Collaborator an der Friedrich-Wilhelms Schule zu Stettin.

Ohne von den Arbeiten des Hrn. Prof. Kundt, welche derselbe im 7. Hefte dieser Annalen S. 456 veröffentlichte, Kenntnifs zu haben, hatte ich mich mit demselben Gegenstande, den Schwingungen einer Luftplatte, beschäftigt. Ich führe einige meiner Versuche hier an, weil sie zeigen, wie man auf einfachere Weise eine Luftscheibe erregen kann, als dieſs durch Hrn. Prof. Kundt geschehen ist, und weil sie zu gleicher Zeit den Zusammenhang mit den Chladni'schen Figuren erkennen lassen.

Unmittelbar auf den Balken AB der S-förmigen Halteschraube (Fig. 1 Taf. V) wurde eine starke Platte gelegt,

a, auf deren Mitte ein rundes Korkstückchen von 10^{mm} Durchmesser und 1,5^{mm} Dicke, und hierauf eine Klangplattte, *b*, die so grofs war, wie die untere Platte. Letztere war mit feinem weifsen Sande bestreut, die obere dagegen, welche an einer Seite etwas über die untere hervorragte, mit Streusand. Näherte man nun die Scheiben durch die Schrauben *C* bis auf 1^{mm} Abstand, und erregte die obere durch einen Bogen so, dafs sie die Chladni'sche Figur gab, welche Fig. 2 Taf. V zeigt, so gab die untere Platte das Bild Fig. 3. Denjenigen Stellen der Platte, welche Schwingungscentren sind, entsprechen »die« Punkte in der Figur der Luftscheibe, welche Kundt »einfache Knoten« nennt, den Durchschnitten zweier Knotenlinien aber die »doppelten Knoten«. Eine Vergleichung von Fig. 2 und 3 zeigt, dafs, wie Kundt meint, allerdings eine auffällige Verschiedenheit der Figuren der Luftscheibe von denen einer festen Klangplatte stattfindet, doch läfst sich auch andrerseits eine ebenso grofse Uebereinstimmung nicht verkennen. Nimmt man zur obern Platte eine Glasscheibe, so kann man unmittelbar die durch die Luftwellen erzeugte Figur sehen, doch habe ich gefunden, dafs die bei einer Glasplatte sehr leicht mittönenden schrillen Obertöne die Schönheit der Figur sehr beeinträchtigen.

Schwierig ist es, beide Platten so einzuspannen, dafs sie überall den gleichen Abstand haben, doch erreicht man diefs, wenn sie einigermaafsen parallel sind, am Besten durch entsprechende kleine Korkstückchen, welche man an den Stellen des Randes, an welchen Knotenlinien der Chladni'schen Figur enden, einklemmt. Ist die untere Platte alsdann nicht zu stark bestreut, der Ton der obern klar und mit wenigen Bogenstrichen hervorgebracht, so bieten die Figuren der untern Scheibe ein sehr schönes Bild. Am Rande treten gewöhnlich Störungen durch die äufsere Luft ein; man beseitigt sie dadurch, dafs man die untere Platte mit einem, die obere berührenden, Rande von feinem Papier umgiebt. Am deutlichsten werden die Figuren bei solchen Chladni'schen, welche die Platte in nicht zu kleine Theile zer-

legen; bei solchen mufs man die Platten noch mehr einander nähern, um die Figur sauber zu erhalten. Hat man beide zu nahe gestellt, so giebt sich diefs durch Klirren kund.

Entfernt man die Scheiben von einander, so ändert sich das Aussehen der untern Figur. Abgesehen davon, dafs sich weniger Linien zeigen, wirkt auch der Umstand ein, dafs nicht alle Theile der Platte gleich stark schwingen: bei der Fig. 4 Taf. V haben die Theile *l* und *m* viel gröfsere Ausweichungen als *n* und *o*, wenn man bei *p* streicht. Während also bei 1^{mm} Entfernung der Chladni'schen Figur 5 die Figur 6 entspricht, erhält man bei 2^{mm} Entfernung die Fig. 7, wenn oberhalb *q* gestrichen ist.

Je höher der Ton ist, desto kleiner werden die Abstände der Wellenlinien, oder Rippen, und zwar scheint nach meinen Versuchen nachfolgendes Gesetz der Abnahme zu bestehen.

Die vier Chladni'schen Figuren 8, 9, 10 und 11 entsprachen bei meiner Platte ziemlich genau den Tönen, welche Schubring in der »Zeitschrift für die gesammten Naturw.« (1867, S. 136 u. 137) anführt und die schon Chladni giebt,

nämlich resp. dem	c_2,	gis_2,	d_3,	h_3 mit
den Schwingungszahlen	32,	49,	72,	119

Den Abstand der einzelnen Rippen der entsprechenden Figur der Luftscheibe fand ich aus mehreren Versuchen, indem ich an den Stellen Messungen ausführte, wo zwei Systeme an einander gränzten, resp. 2^{mm}, 1,6^{mm}, 1,3^{mm}, 1,08^{mm}.

Einzelne Rippen liegen weiter auseinander, dann sind die nächsten aber enger, so dafs man, wenn man nie unter 10 Rippen mifst, stets dieselbe Durchschnittszahl erhält. Diese Zahlen verhalten sich nun ganz nahe umgekehrt wie die Quadratwurzeln der Schwingungszahlen. Denn diese Quadratwurzeln sind 5,7 7 8,5 10,9 (in runden Zahlen). Multiplicirt man aber die Rippenabstände mit 5,4 in umgekehrter Reihenfolge, so erhält man 5,83 7,02 8,64 10,8. Danach scheint das Gesetz zu bestehen: »Die Rippenab-

stände zweier Luftfiguren verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Schwingungszahlen der entsprechenden Chladni'schen Figuren.«

Stettin, August 1869.

VI. *Ueber die Aetzfiguren und den Asterismus am Doppelspathe;* *von Dr. Heinrich Baumhauer in Bonn.*

Wenn man eine glatte Spaltungsfläche eines Kalkspathrhomboëders mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure schwach anätzt, was in einigen Secunden geschehen ist, so bilden sich auf derselben kleine dreiseitige Vertiefungen, welche gegen die Rhomboëdercken eine bestimmte Lage haben. Sie sind auf Fig. 12 Taf. V vergröfsert abgebildet. Die Spitze der gleichschenkligen Dreiecke ist nach dem stumpfen Winkel gekehrt, welcher in die Scheitelecke ausläuft. Die Seiten der vertieften Dreiecke sind etwas nach aufsen gekrümmt. Gewöhnlich erweitern sich diese Vertiefungen bei fortgesetztem Aetzen, jedoch so, dafs die Fläche verhältnifsmäfsig glatt bleibt. Seltener entsteht an einzelnen Stellen eine andere mit der Krystallform in engem Zusammenhang stehende Structur der Fläche, wie sie Fig. 13 zeigt. Die Fläche besteht dort aus lauter kleinen übereinandergeschobenen Rhomboëdern, die ihre Scheitelecke dem Beschauer zukehren. Man sieht an einer solchen Fläche unter dem Mikroskop, wie das ganze Rhomboëder aus kleinen Individuen derselben Form aufgebaut ist.

Ich bin im Besitze eines sehr merkwürdigen Doppelspathes (von unbekanntem Fundort), welches sich dadurch auszeichnet, dafs nach dem Aetzen mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure ein paralleles Flächenpaar die zuerst erwähnte Structur mit dreieckigen Vertiefungen, die beiden übrigen

hingegen die auf Fig. 13 abgebildete Structur zeigen. Man sieht deutlich, dafs ein charakteristischer und bleibender Unterschied nach den verschiedenen Richtungen in Bezug auf die Einwirkung der Säure stattfindet. Ich habe diese Erscheinung nur an dem einen Krystall beobachten können, indem andere scheinbar gleiche Krystalle wohl zuweilen beide Arten von Aetzfiguren auf einer Fläche (welcher dann aber die parallele durchaus nicht entsprach) zeigten, nie aber eine so durchgreifende und an jedem abgespaltenen Stücke sich deutlich wiederholende Differenz der verschiedenen Richtungen erkennen liefsen. Man hat also hier ein Beispiel, dafs nicht in jedem Kalkspathrhomboëder die drei Richtungen chemisch und physikalisch identisch sind. Der betreffende Kalkspath zeigte deutliche rhomboëdrische Zwillingslinien nach der einen ausgezeichneten Richtung (wie die Linien *a b c d* auf Fig. 12 Taf. V andeuten), indefs ist es zweifelhaft, ob diefs von Einfluſs sey, da andere Stücke, welche zum Theil noch stärker von solchen Zwillingsflächen durchsetzt waren, gegen Aetzmittel sich ganz anders verhielten.

Wenn man nach einer Kerzenflamme hin durch ein auf einer Seite geätztes Kalkspathrhomboëder sieht (mag es nun auf der geätzten Fläche die eine oder die andere Structur zeigen), so bemerkt man in der Regel ein aus drei Strahlenbündeln bestehendes Bild. Die Lage der drei Strahlenbündel ist senkrecht zu den Seiten der dreieckigen Vertiefungen und fällt ungefähr zusammen mit den vertieften Kanten derselben (s. Fig. 14). Sind zwei parallele Flächen mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure geätzt, so erblickt man beim Durchsehen einen sechsstrahligen Stern. Wahrscheinlich sind es bei den dreieckigen Vertiefungen die Seiten derselben, welche senkrecht zu sich selbst je ein Lichtbüschel aussenden. Dadurch, dafs auf parallelen Seiten des Rhomboëders die Vertiefungen gegen einander umgekehrt liegen, mufs im zweiten Falle ein sechsstrahliger Stern erscheinen (s. Fig. 14).

Dieselbe Erscheinung ist bei den geätzten Flächen mit

rhomboëdrischer Structur (Fig. 13 Taf. V) für den ersten Fall schwieriger zu erklären. Man hätte hier eher die umgekehrte Lage des dreistrahligen Lichtbildes erwartet. Wahrscheinlich sind es hier die hervorstehenden Rhomboëderkanten, welche in gleicher Richtung Lichtstrahlen aussenden.

Bei reflectirtem Lichte erscheint das dreistrahlige Lichtbild in umgekehrter Lage als bei transmittirtem Lichte.

Merkwürdiger Weise erhielt ich durch Aetzen zweier paralleler Flächen mit starker Salpetersäure bei durchfallendem Lichte eine sehr schöne aus acht Lichtbüscheln bestehende Figur (Fig. 16), während dieselbe Säure nach der Verdünnung durch Wasser ein sechsstrahliges Bild lieferte. Die concentrirte Säure hatte jedoch Vertiefungen erzeugt, welche, wie Fig. 16 zeigt, eine etwas abweichende Form besafsen.

v. Kobell giebt (in den Sitzungsber. der Münchener Akad. 1862, »Ueber Asterismus und die Brewster'schen Lichtfiguren«) Folgendes an: »Wenn zwei parallele Flächen mit Salpetersäure geätzt wurden, so zeigt sich beim Durchsehen ein schiefwinkliges Kreuz an den stumpfen Winkeln mit Lichtflecken.« Diefs ist offenbar nichts anderes, als ein unvollkommen ausgeprägter sechsstrahliger Stern, wie man denn überhaupt die Figuren nicht stets in derselben Schärfe erhält, was sich leicht durch zufällig vorhandene unregelmäfsige Vertiefungen auf den Flächen des Krystalls erklären läfst.

Ich beabsichtige, meine Untersuchungen über Aetzfiguren und Asterismus auch auf andere Körper auszudehnen.

Es wäre interessant, wenn andere Forscher die ihnen zu Gebote stehenden Doppelspathe ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Aetzmittel nach den verschiedenen Richtungen prüfen und die gefundenen Resultate mittheilen wollten.

VII. *Entgegnung auf die kritische Bemerkung des Hrn. L. Boltzmann*[1]*; von R. Most.*

Hr. Boltzmann glaubt, dafs der von mir im 136. Bande S. 140 vorgebrachten Veranschaulichung des zweiten Wärmegesetzes die stillschweigende Voraussetzung zu Grunde liege, $\frac{dQ}{T}$ sey ein vollständiges Differential. Ich will zunächst, bevor ich zeige, dafs dieſs nicht zutrifft, den Nachweis führen, dafs eine solche Voraussetzung den gewünschten Erfolg nicht so unmittelbar haben würde, wie Hr. B. meint:

1. Ist das Integral $J = \int M\,dx + N\,dy$, wo M und N Functionen von x und y sind, für geschlossene Curven gleich Null, so ist $M\,dx + N\,dy$ ein vollständiges Differential. Man bilde das Flächenelement $ABCD = dx\,.\,dy$, wo $AB = dx$ und $AD = dy$ ist, so ist das Integral für die das Flächenelement umschlieſsende Curve der Null gleich; faſst man dasselbe für die Curvenstücke AB und CD zusammen, so erhält man $-\frac{dM}{dy}\,dy\,.\,dx$, und entsprechend für die Curvenstücke BC und DA: $\frac{dN}{dx}\,dx\,.\,dy$; da nun $J = 0$ ist, so ergiebt sich, mit Fortlassen des Factors $dx\,.\,dy$:

$$\frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}.$$

2. Der obige Satz läſst sich nicht ohne Weiteres umkehren[1], wie Hr. B. zu glauben scheint, vielmehr läſst sich Folgendes behaupten:

1) Siehe Annal. Bd. 137, S. 495.

2) Clausius und Zeuner wenden den Satz 1 oft, die Umkehrung desselben aber in Beweisen, so viel ich weifs, nie an; nur in erläuternden Bemerkungen, bei denen es sicherlich gestattet ist, von singulären Fällen abzusehen, sprechen sie die Umkehrung aus: Clausius, Abhandl. über die mechan. Wärmetheorie Theil 1, S. 11. Zeuner, Mechan. Wärmetheosie S. 65.

Ist $M\,dx + N\,dy$ ein vollständiges Differential, so ist $J = \int M\,dx + N\,dy$ nur für solche geschlossenen Curven der Null gleich, in denen keine singuläre Punkte enthalten sind, d. h. Punkte, in denen M oder N unendlich oder unbestimmt sind; enthält der von der Curve umschlossene Flächenraum solche, so ist der Werth des Integrals gleich der Summe der Integrale der um diese Punkte beschriebenen unendlich engen Schlufscurven. Man denke sich wieder ein Flächenelement $ABCD$, so ist für den Punkt A: $\frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}$, also ist $-\frac{dM}{dy}\,dy\,.\,dx + \frac{dN}{dx}\,dx\,.\,dy = 0$, das heifst $\int M\,dx + N\,dy = 0$ für die geschlossene Curve $ABCD$; denkt man sich nun solche Flächenelemente zusammengelegt, so erhält man für eine geschlossene Curve s den Integralwerth $J = 0$ nur, wenn innerhalb derselben alle Flächenelemente die Gleichung $\frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}$ zulassen; man mufs also die singulären Punkte a, b, c (Fig. 23 Taf. V), wie bei den complexen Gröfsen, von der *vollständigen* geschlossenen Curve ausschliefsen; bezeichnet man dann die Werthe der Integrale für die unendlich engen Gränzcurven mit A, B, C etc., so erhält man, unter der Voraussetzung, dafs bei der Berechnung von A, B, C die Umkreisung in derselben Richtung wie bei s genommen wird, $J = A + B + C$; dabei ist noch der Einfachheit halber vorausgesetzt, dafs M und N in der Nähe von a, b, c monodrom bleiben. Ist a der Punkt x_0, y_0, so berechnet man A nach der Gleichung

$$A = \int_0^{2\pi} (M_1\,.\,\sin\varphi + N_1\,.\,\cos\varphi)\,d\varphi,$$

wo

$$M_1 = -\lim.\,(r\,.\,M)_{r=0} \qquad N_1 = \lim.\,(r\,.\,N_{r=0})$$

ist, wenn man in M und N setzt $x = x_0 + r\cos\varphi$, $y = y_0 + r\sin\varphi$ und dann r unendlich klein werden läfst; so ist z. B. bei dem vollständigen Differential

$$dJ = \frac{(y-y_0)\,dx - (x-x_0)\,dy}{(x-x_0)^2+(y-y_0)^2} \qquad J = -2\pi,$$

wenn die geschlossene Curve den Punkt x_0, y_0 enthält.

Es genügt also nicht nachzuweisen, dafs dJ ein vollständiges Differential ist, um schliefsen zu können, J sey für eine geschlossene Curve Null; es mufs auch gezeigt werden, dafs $\frac{dJ}{dx}$ und $\frac{dJ}{dy}$ in dem ganzen Raume innerhalb der Curve keinen singulären Werth haben[1]), was aber wohl schwer *allgemein* zu erledigen ist.

Man sieht hieraus, dafs die Folgerung des zweiten Wärmegesetzes: $\int \frac{dQ}{T} = 0$ aus der Annahme, $\frac{dQ}{T}$ sey ein vollständiges Differential, ihr Bedenkliches haben würde. Die Sache liegt, meiner Meinung nach, aber auch einfacher, als sie Hr. B. darstellt; betrachtet man das Differential $\frac{dQ}{T}$ in dem von mir vorgeschlagenen Coordinatensystem nach der Ordinate T und der Flächencoordinate Q, so ist es, wie man auf den ersten Blick sieht, tautologisch, zu sagen, $\int_T^{dQ}$ ist gleich Null, oder zu sagen, die Curve $ABCD$ (Fig. 24 Taf. V) ist geschlossen; ich war mir deshalb wohl bewufst, dafs das Zweite, wenn es zum Beweise des Ersten dienen sollte, nicht aus einer Eigenschaft des Integrals, sondern aus einem andern Grunde zu folgern wäre, und als solchen, glaube ich, deutlich genug die Idee des Kreisprocesses hervorgehoben zu haben, der zweite Turnus des-

1) In besonderen Fällen können übrigens die Integrale A, B, C auch den Werth Null annehmen, was dann also nachzuweisen wäre; so ist z. B. bei anziehenden oder abstofsenden Punkten a, b, c, wenn die wirkende Kraft eine Function der Entfernung ist, die von dem angezogenen Punkte geleistete Arbeit für jede geschlossene Curve in der Ebene der a, b, c der Null gleich, mögen nun die Punkte innerhalb derselben liegen oder nicht, denn man erhält

$$A = \int_0^{2\pi} r \cdot \varphi(r) \left[-\cos\varphi \cdot \sin\varphi + \sin\varphi \cdot \cos\varphi \right] d\varphi = 0,$$

wo $\varphi(r)$ das Anziehungsgesetz darstellt.

selben erfolgt in jeder Beziehung genau wie der erste, mufs deshalb, meinte ich, an derselben Stelle verzeichnet werden und deshalb ist die Curve geschlossen. Nun bleibt freilich das Bedenken, dafs, wenn man den Kreisprocefs nur äufserlich als periodische Wärme-Zuleitung und Ableitung ansieht, derselbe doch auch möglicherweise durch eine periodische Linie $EEGH$ (Fig. 24) dargestellt werden könne; die nachfolgenden Untersuchungen werden zeigen, dafs dann der Träger des Processes in E_1 nicht denselben Zustand haben kann, wie in E.

Um den Zustand des Trägers mit in Betracht zu ziehen, soll versucht werden, denselben nach Wärmegröfsen zu veranschaulichen; es war $q = T.m$ gesetzt, wo m die Menge eines bestimmten vollkommenen Normalgases angiebt, welche durch die Wärmemenge q auf die Temperatur T gebracht werden kann; vielleicht empfiehlt es sich, m als Wärmemasse zu bezeichnen. Wird nun die Wärmemenge q einem Körper K mitgetheilt, so kann man sich den Vorgang so veranschaulichen, als trete wirklich die Masse m in denselben und verrichte hier selbst unter den gegebenen inneren und äufseren Widerständen Arbeit; ein Theil μ der Masse m wird im Bewegungszustande bleiben, ein anderer $\nu = m - \mu$ wird ihn verlieren, indem Arbeit verrichtet wird; ν veranschaulicht uns dann noch eine im Träger vorgegangene Zustandsänderung. So kann man sich entsprechend den Anfangszustand von K vor dem Kreisprocefs durch eine Masse M mit dem Bewegungszustand T und eine Masse N ohne Bewegung, welche die innere Arbeit veranschaulicht, bestimmt denken; ein Ableiten der Wärme $q_2 = m_2 . T_2$ bedeutet dann ein Austreten der Masse m_2 im Bewegungszustande T_2; von dieser wird ein Theil μ_2 schon im Träger den Bewegungszustand T_2 gehabt haben, der andere aber $\nu_2 = m_2 - \mu_2$ denselben erst beim Ableiten der Wärme durch eine Zustandsänderung erhalten. Werden nun die Wärmemengen q, q_1 etc. zugeleitet, die Wärmemengen q_2, q_3 etc. abgeleitet, so enthält der Träger nach dem Kreisprocefs die Massen $M + \mu + \mu_1 + \ldots - \mu_2 - \mu_3 - \ldots$

im Bewegungszustande T und die Massen $N + \nu + \nu_1 \ldots - \nu_2 - \nu_3 - \ldots$ ohne Bewegung; sind in dem Kreisprocesse Vorgänge enthalten, bei denen ohne Wärmezuleitung die Temperatur erhöht oder erniedrigt wird, so treten Massen aus der Gruppe der ν in die der μ über oder umgekehrt; es sollen diese mit λ bezeichnet werden. Da nun der Körper K am Schlufs des Kreisprocesses in demselben Zustand wie zu Anfang desselben seyn soll, so mufs:

$$\Sigma\mu + \Sigma\lambda = 0 \text{ und } \Sigma\nu - \Sigma\lambda = 0$$

also auch

$$\Sigma m = 0$$

seyn.

Bezeichnet man mit Clausius die wirklich vorhandene Wärme durch H, die in der zweiten Gleichung symbolisirten Zustandsänderungen durch die Disgregationsgröfse Z, so hat man die drei von Clausius für den Kreisprocefs bewiesenen Gleichungen:

$$\int \frac{dH}{T} = 0, \quad \int dZ = 0, \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Bei einem nicht umkehrbaren Vorgange ist ein Theil der positiven Wärme nicht zugeleitet, sondern durch Arbeit hervorgerufen; es mufs also, da $m' + \Sigma m = 0$ ist, $\Sigma m = -m'$ seyn.

Uebrigens glaube ich schon angedeutet zu haben, dafs es die eigentliche Absicht dieser Notizen über das zweite Wärmegesetz ist: eine Veranschaulichung desselben vorzuschlagen oder zu veranlassen, damit dasselbe endlich eine Aufnahme in die gewöhnlichen Lehrbücher der Physik finde, welche ihm bei seiner grofsen Bedeutung nothwendigerweise gebührt.

VIII. *Experimental-Untersuchung über den Einfluſs der Wärme auf die elektromotorische Kraft;* von *Dr. L. Bleekrode* [1]).

§. 1. Einleitung.

Welchen Einfluſs die Wärme auf die elektromotorische Kraft ausübe, ist eine Frage, mit deren Beantwortung sich dann und wann einige Physiker beschäftigt haben. Beschränken wir uns auf die elektromotorische Kraft, welche beim Contact von Elektrolyten mit Metallen und von Elektrolyten mit einander entsteht, so sind bis jetzt nur drei Fälle systematisch untersucht worden: 1) wenn Säuren und Metalle, 2) wenn Salzlösungen mit einander und 3) wenn Salzlösungen mit Metallen in Berührung stehen.

Es war Faraday, der i. J. 1840 diesen Gegenstand zuerst einer Untersuchung unterwarf. Unter Verweisung auf seine Original-Abhandlung [2]) will ich jedoch seine Experimentir-Methode etwas auseinander setzen, da einzusehen ist, daſs dasselbe Princip auch in den beiden anderen Fällen angewandt werden kann. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in ein an beiden Enden offenes, U-förmiges Rohr (Fig. 1 Taf. VI) gegossen und dann der obere Theil des einen Schenkels erwärmt. In beide Schenkel tauchten die Elektroden, welche aus gleichem Metall bestanden. Wenn diese vollkommen homogen, d. h. in jeder Hinsicht gleichartig waren (worauf viele Sorgfalt verwandt worden), so konnte nach der Eintauchung kein Strom entstehen, weil die elektromotorischen Kräfte an beiden Seiten einander das Gleichgewicht hielten. So wie aber an einer Seite erwärmt wurde, muſste an derselben die chemische Affinität sich verändern,

1) Auszug aus meiner Inaugural-Dissertation: *Proefondervindelyk Onderzoek omtrent den Invloed der Warmte op de elektromotorische Kracht, Leyden* 1867.

2) *Phil. Transact. f.* 1840 (Ann. Bd. 53, S. 316).

und demzufolge das Galvanometer einen Strom anzeigen. Wirklich war diefs der Fall, sobald man jeden störenden Einflufs, z. B. Bewegung der Elektroden, ungleiche Eintauchung usw. mit gröfster Sorgfalt beseitigt hatte. Aus den gemachten Beobachtungen ergab sich das Resultat, dafs allemal, wenn ein Metall mit einer Säure im Contact war, die chemisch auf dasselbe einwirken konnte, ein sehr merklicher Strom entstand; dafs dagegen, wenn wegen geringer Affinität, eine solche chemische Einwirkung nicht stattfand, der bei Erwärmung beobachtete Strom sehr schwach war, so z. B. bei Gold und Platin mit Säuren. Faraday meint, in diesen Fällen die Ströme als thermo-elektrische zwischen Metall und Flüssigkeit betrachten zu können; bei den anderen Metallen aber, wenn sie in Salpeter-, Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure getaucht sind, sieht er ihren Grund in der durch die Wärme geänderten Affinität.

Ueber den Einflufs der Wärme auf den Contact der Flüssigkeiten miteinander ist i. J. 1858 von Wild eine ausführliche Experimental-Untersuchung angestellt. Da dieselbe in Bd. CIII dieser Ann. aufgenommen worden, so will ich hier nur einige Resultate derselben anführen, nämlich, dafs, gleich wie die Metalle, so auch die Elektrolyte unter einander elektrische Ströme hervorrufen, dafs diese Ströme bei denjenigen Flüssigkeiten, die zur Volta'schen Spannungsreihe gehören, nur der Erfolg einer durch den gegenseitigen Contact der Flüssigkeiten erregten thermo-elektrischen Kraft sind, wogegen bei denen, die nicht zu dieser Reihe gehören, noch andere Kräfte elektromotorisch wirken. Es wurde auch genau untersucht, in wiefern noch andere Umstände als die Wärme hier möglicherweise elektromotorisch wirken könnten, z. B. der Concentrations-Unterschied der Salzlösungen, die gegenseitige Diffusion desselben usw. Es liefs sich demnach mit Grund behaupten, dafs wirklich nur die Wärme hier als Elektricitätsquelle auftrat. Diese Behauptung würde mit voller Gewifsheit festgestellt seyn, wenn sie nicht einem Einwurfe ausgesetzt wäre, welcher auf experimentellem Wege nicht wiederlegt wird. Wie

bekannt, ist der Peltier'sche Versuch ein Kriterium, um zu entscheiden, ob elektrische Ströme, die auf irgend eine Art hervorgebracht wurden, thermo-elektrischer Natur seyen. Ist es der Fall, mufs nämlich, wenn ein galvanischer Strom in bestimmter Richtung durch die Contactstellen geleitet wird, eine Erkaltung eintreten. Indefs, obgleich Wild die elektromotorische Kraft zwischen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer und verdünnter Schwefelsäure auf das Dreifache der bei Erwärmung von Wismuth und Antimon erregten anschlägt, war doch an einem empfindlichen Thermometer nichts von einer Temperatur-Erniedrigung zu bemerken, als der Strom einer Batterie von vier kräftigen Grove'schen Elementen durch die Gränzflächen der Flüssigkeiten geleitet wurde. Es ist auch Du Bois-Reymond nie gelungen, die Peltier'sche Erscheinung in diesem Fall hervorzubringen, z. B. nicht beim Contact einer Chlornatriumlösung mit verdünnter Schwefelsäure, obgleich er Thermometer, die $\frac{1}{50}$ eines Centigrades angeben, und eine Batterie von 30 Grove'schen Elementen benutzte.

Wir kommen nun zu dem Fall, wo Metalle und Salzlösungen in Contact gestellt sind, namentlich zu dem, wo zwei gleichartige Elektroden, z. B. von Kupfer, in die Lösung eines Kupfersalzes tauchen und eine der Contactstellen erwärmt wird. Die ersten Versuche über diesen Gegenstand sind von Lindig unternommen und in diesen Annalen Bd. CXXIII, S. 1 beschrieben. Hauptsächlich wurde dabei der Einfluss bestimmt, welchen die Wärme auf die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette ausübt. Im Speciellen untersuchte er, welchen Antheil die Erwärmung einer jeden der Flüssigkeiten auf sich selbst an der Abänderung der elektromotorischen Kraft der Kette habe. Dazu wurden zwei Gefäfse mit gleich concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Kupfer durch ein heberförmiges Rohr mit einander verbunden und in beide möglichst gleichartige Kupferelektroden getaucht, die mit einem empfindlichen Galvanometer verknüpft waren. Als hierauf das eine Gefäfs mittelst eines Luftbades erhitzt wurde, trat sogleich ein gal-

vanischer Strom auf, welcher mit der Temperatur Erhöhung zunahm und in der Flüssigkeit vom kalten zum warmen Theile ging. Vorher war möglichst dafür gesorgt, dafs durch Heterogenität der Metalle kein Strom entstände; man konnte also die Elektricitäts-Erregung als Folge der Wärmewirkung auf die beim Contact des Metalls mit seinem Salze entstehende elektromotorische Kraft betrachten. Das Nämliche fand Lindig bei Lösungen von schwefelsaurem Zink oder Chlorzink mit Zink-Elektroden.

Andere Salze sind auf diese Weise noch nicht untersucht; es ist daher der Zweck der vorliegenden Untersuchung, diese Lücke auszufüllen. Ich fühle mich dabei verpflichtet, meinen Dank gegen meinen hochgeschätzten Lehrer, Hrn. Prof. Rijke zu Leyden, öffentlich auszusprechen, da er mir mit der gröfsten Bereitwilligkeit gestattete, diese Untersuchung im physikalischen Laboratorium daselbst unter seiner Leitung anzustellen.

§. 2. Beschreibung der Versuche sammt ihren Resultaten.

Das von mir angewandte Verfahren ist dasselbe, welches Lindig benutzte. Die Anordnung der Apparate wird Fig. 2 Taf. VI erläutern. *A* und *B* sind zwei kleine Bechergläser, von denen das eine sich in dem Luftbade *O* und das andere daneben befindet. In beide tauchen empfindliche Thermometer; die Elektroden sind von dem Metall, dessen Salz untersucht wird, und von dem eine gleich concentrirte Lösung sich in beiden Gefäfsen befindet. Letztere sind durch ein rechtwinklig gebogenes, heberförmiges Rohr verbunden. Durch Aufsaugen werden dann die Flüssigkeiten *A* und *B* in Contact gesetzt. Zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft befolgte ich die Fechner'sche Methode, welche gerade in diesem Fall, wo man die eintretenden Abänderungen ziemlich schnell hintereinander messen mufs, ihrer Einfachheit wegen viele Vortheile gewährt. Die Elektroden waren mit einem von Rühmkorff vortrefflich angefertigten Spiegelgalvanometer verbunden und die Ablenkungen wurden mittelst Fernrohr und einer in Millimeter getheilten

Skale abgelesen. Aufserdem wurde die Empfindlichkeit des Instruments noch dadurch erhöht, dafs in der Nähe der Nadel und ihr gegenüber ein Stahlmagnet M aufestellt war, der die Wirkung des Erdmagnetismus auf ein Minimum reducirte und somit die Nadel, wenn sie abgelenkt worden, noch eben zur Ruhe kommen liefs. Jetzt war die Empfindlichkeit wirklich überraschend grofs; die geringste Heterogenität der Elektroden rief, bei gleicher Temperatur, schon eine sehr merkliche Ablenkung hervor.

Die elektromotorische Kraft wurde durch eine sehr einfache Formel bestimmt. Sey φ der Ablenkungswinkel und k die Constante des Galvanometers, so darf (da die Ablenkung nur selten gröfser als 3° war) gesetzt werden:

$$J = k\varphi$$

und wenn m die abgelesenen Scalentheile sind

$$\text{tang}\, 2\varphi = \frac{m}{D}$$

wo D die Entfernung des Spiegels von der Scale bezeichnet, und wie m in Millimetern ausgedrückt ist.

Ferner:

$$\varphi = \frac{m}{2D}\left\{1 - \tfrac{1}{3}\frac{m^2}{D^2} + \tfrac{1}{5}\frac{m^4}{D^4} - \cdots\right\}$$

$$\varphi = \frac{m}{2D} \qquad J = \frac{km}{2D}.$$

Nun wurde ein grofser Widerstand in die Leitung eingeschaltet, so dafs gegen ihn die Veränderungen des inneren Widerstandes der Kette bei den verschiedenen Temperaturen vernachlässigt werden durfte. Mittelst des Ohm'schen Gesetzes hat man dann

$$\frac{E}{E'} = \frac{J}{J'} = \frac{m}{m'}.$$

Es ist also die elektromotorische Kraft den abgelesenen Scalentheilen direct proportional und gerade diese einfache Beziehung macht die angewandte Fechner'sche Methode hier empfehlenswerth. Man hat nämlich, da die Temperatur sich fortwährend ändert, nur wenig Zeit zur genauen Messung der zugehörigen elektromotorischen Kraft und deshalb

eben ist es sehr vortheilhaft, dafs man durch Ablesung der Scalentheile sogleich die relative Abänderung der Kraft (um die es sich doch hauptsächlich handelt) kennen lernt. Der eingeschaltete Widerstand bestand, aufser denjenigen der drei vereinigten Drahtsysteme des Galvanometers, aus dem von 1217 Windungen des feinen Kupferdrahts eines Inductoriums *J* in Fig. 2 Taf. VI. Der Widerstand *in* der Kette rührte her von der Flüssigkeit in dem rechtwinklig gebogenen Heber; er änderte sich zwar mit der Temperatur, allein da diese durch den Uebergang der Wärme aus dem erwärmten Gefäfs während des ganzen Versuchs höchstens ein oder zwei Grad stieg, so können die Veränderungen des inneren Widerstands durch Temperaturveränderung als sehr gering gegen den viel gröfseren äufseren Widerstand betrachtet werden.

Der elektrische Strom lief erstens durch das Inductorium *J*, dann durch einen Commutator (zugleich Stromunterbrecher), mittelst dessen man bei jeder Messung eine Ablenkung auf beiden Seiten des Nullpunkts erhalten und einige Beobachtungsfehler eliminiren konnte, und endlich durch einen empfindlichen Multiplicator *G*. Dieser Multiplicator, der durch den Draht *ab* ein- und ausgeschaltet werden konnte, diente hauptsächlich dazu, gewisse bei den Messungen auftretende Umstände, z. B. Umkehr der Stromesrichtung, plötzliches Verschwinden des Stroms usw. zu controliren, damit man gewifs seyn konnte, dafs diese nicht etwa von zufälligen Störungen des Spiegels herrührten

Ferner verfolgte der Strom seinen Weg durch dieses Instrument und kehrte alsdann zum zweiten Becherglase zurück.

Bei der Beobachtung verfuhr ich im Allgemeinen also. Zuerst überzeugte ich mich, dafs bei gleicher Temperatur keine Ablenkung am Galvanometer erfolgte; dazu mufsten die Elektroden vollkommen homogen seyn. Alsdann wurde das Luftbad des einen Gefäfses bis zu einer Temperaturdifferenz von etwa 5 Grad erhitzt. Der Strom wurde geschlossen, und, nachdem die Nadel zur Ruhe gelangt war,

beobachtete man beide Thermometer. Hiedurch wurde also die Temperaturveränderung während der Bewegung der Nadel selbst mit in Betracht genommen. Kehrte nun die Nadel nach Unterbrechung des Stroms nicht zum Nullpunkt der Skale zurück, so wurde, falls sie nur 2 bis 3 Mllm. davon entfernt blieb, eine Correction angebracht; sonst wurde die Beobachtung wiederholt.

Die höchste Temperatur, welche bei den Versuchen angewandt wurde, war 75 bis 78° C.; sie wurde nach zwei oder drei Stunden erreicht. Eine höhere Erwärmung verursachte eine zu starke Verdampfung. Die Beobachtungen wurden in Intervallen von 5 Grad gemacht, damit die Nadel völlig zur Ruhe gekommen war, bevor eine neue Messung angestellt wurde.

Was nun die untersuchten Salzlösungen betrifft, so mufs ich noch folgendes bemerken. Ich hatte mir vorgenommen, den Einflufs der Wärme auf die elektromotorische Kraft unter möglichst wenig complicirten Umständen zu untersuchen, damit ich die Erscheinungen desto genauer beurtheilen könnte. Ich habe mich also nur mit denjenigen Salzlösungen beschäftigt, deren Metall als Elektroden dienen konnte, ohne davon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen zu werden; z. B. mit Kupfersalzen und Kupfer-Elektroden, Zinksalzen und Zink-Elektroden usw. Dagegen habe ich nicht experimentirt mit Eisensalzen und Eisen, mit Magnesiumsalzen und Magnesium, mit den meisten Quecksilbersalzen und Quecksilber usw., da bekanntlich in allen diesen Fällen eine chemische Einwirkung zwischen der Salzlösung und dem Metall stattfindet.

Aufserdem war es von grofser Wichtigkeit, dafs kein von fremden Ursachen herrührender Strom schon vorhanden war, da es zu erwarten stand, dafs die Wärme nur schwache Ströme erregen würde und die Nadel gerade in der Nähe ihres Nullpunkts am empfindlichsten ist. Ich habe auch darum mit keiner Salzlösung gearbeitet, bei der nicht vollkommne Homogenität der Elektroden erreicht war, was bisweilen viele Sorgfalt erforderte. Konnte ich dieses durch

Reinigung der Metalle nicht erreichen, so liefs ich den Heterogenitätsstrom so lange durchgehen, bis er von selber verschwunden war. Ich brauche auch kaum zu bemerken, dafs die Elektroden bis zu einer bestimmten Höhe mit Kautschuck überzogen waren, damit das Steigen der Flüssigkeit beim Erwärmen keinen störenden Einfluſs auszuüben vermochte.

In den nachfolgenden Tabellen sind bisweilen zwei Beobachtungsreihen über eine selbe Lösung mitgetheilt, um die Uebereinstimmung sichtlich zu machen, die bei diesen Versuchen erreicht wurde. In den zwei ersten Spalten, mit T_1 (kalt) und T_2 (warm) bezeichnet, sind die Temperaturen der beiden Lösungen angegeben; dann folgt unter ΔT die Temperaturdifferenz und unter ΔE die zugehörige elektromotorische Kraft. Unter $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ findet man das Verhältnifs der elektromotorischen Kraft zur Temperaturdifferenz. Ferner ist mit dem Zeichen $K \rightarrowtail W$ oder $W \rightarrowtail K$ die Richtung des Stroms in dem Elemente angedeutet; das erstere gilt für den Fall, dafs er von kaltem zum warmen Gefäfse ging, das zweite für den umgekehrten Fall.

Endlich sind jeder Versuchsreihe einige Bemerkungen hinzugefügt, welche sich beim Experimentiren einstellten. Auch habe ich die Beobachtungen in Fig. 4 Taf. VI graphisch dargestellt. Die Zeichnung ist an sich klar. Die Abscissen deuten die Temperaturen an, die Ordinaten die dazu gehörigen elektromotorischen Kräfte; das Verhältnifs zwischen Stromstärke und Temperaturdifferenz ist also sehr anschaulich.

Kupfersalze [mit Kupferelektroden].

Schwefelsaures Kupfer [1]							Schwefelsaures Kupfer						
T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
1,2	11,2	10,0	17	1,70	$K \leftrightarrow W$	Bei gleicher Temperatur der Lösungen am Ende des Versuches waren die Elektroden nicht mehr homogen; es war jetzt ein Strom vorhanden, der eine Ablenkung von 3mm zeigte und in Richtung dem früheren entgegengesetzt war, vom warmen zum kalten Gefäfs ging.							Dieser Versuch ist wiederholt, indem die eine Lösung zu 65° erhitzt wurde und alsdann langsam abkühlte.
1,5	16,3	14,8	27	1,82	»								
1,7	21,8	20,1	38	1,89	»		5,7	25,8	20,1	37	1,84	$K \leftrightarrow W$	
1,7	26,8	25,1	44	1,75	»		5,7	30,4	24,7	46	1,86	»	
1,7	32,2	30,5	55	1,80	»		5,7	35,4	29,7	35	1,85	»	
1,7	37,4	35,7	65	1,82	»		5,7	40,5	34,8	67	1,93	»	
2,1	42,1	40,0	71	1,78	»		6,0	45,4	39,4	75	1,90	»	
2,1	47,1	45,0	82	1,82	»		6,0	50,8	44,8	87	1,94	»	
2,7	52,0	49,3	90	1,83	»		6,0	55,8	49,8	95	1,91	»	
2,7	57,5	54,8	97	1,78	»		6,0	61,0	55,0	104	1,89	»	
3,0	62,4	59,4	108	1,82	»		6,0	65,8	59,8	112	1,87	»	
3,2	66,4	63,2	118	1,87	»		6,0	70,8	64,8	122	1,88	»	

Nachdem beide Lösungen gleiche Temperatur angenommen hatten, war auch hier ein Strom durch Heterogenität der Elektroden vorhanden mit einer Ablenkung von 6mm in entgegengesetzter Richtung des früheren, also vom warmen zum kalten Gefäfs.

1) Die hier angewandten Kupferdrähte waren besonders rein, sie bestanden aus Kupfer, welches Prof. Tyndall für galvanometrische Versuche hatte anfertigen lassen, und für dessen Gebrauch ich Prof. Rijke verpflichtet bin.

Essigsaures Kupfer							Essigsaures Kupfer						
T_i	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_i	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
14,4	19,5	5,1	3	0,59	$K \rightarrow W$	Der Strom, durch Heterogenität der Elektroden am Ende des Versuches erregt, gab eine Ablenkung von 8mm in der nämlichen Richtung als durch Erwärmung.	12,2	18,1	5,9	3	0,51	$K \rightarrow W$	
14,4	24,6	10,2	9	0,88	»		12,2	23,9	11,7	10	0,86	»	
14,5	29,6	15,1	15	0,99	»		12,2	27,8	15,6	15	0,96	»	
14,5	35,0	20,5	20,5	1,00	»		12,3	33,6	21,3	20,5	0,96	»	
14,5	41,3	26,8	28	1,04	»		12,3	37,6	25,3	24	0,95	»	
14,5	45,0	30,5	35	1,15	»		12,3	43,6	31,3	35	1,12	»	
14,5	50,6	36,1	41	1,14	»		12,4	47,8	35,4	40	1,13	»	
14,5	55,0	40,5	48	1,19	»		12,5	52,7	40,2	47	1,17	»	
14,6	60,6	46,0	55	1,20	»		12,5	58,8	46,3	53	1,14	»	
14,6	64,6	50,0	58	1,16	»		12,7	64,4	51,7	58	1,12	»	
14,7	70,4	55,7	63,5	1,14	»		12,8	67,7	54,8	60	1,10	»	
							13,1	72,6	59,5	65	1,09	»	

Salpetersaures Kupfer							Cyankupfer-Cyankalium						
T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
12,5	27,1	14,6	91	6,23	$K \leftrightarrow W$	Der Heterogenitätsstrom war hier entgegengesetzt dem früheren, durch Erwärmung erregt, und gab eine Ablenkung von 8mm. Der Versuch wurde hier mit abnehmenden Temperaturen angestellt; die Lösung wurde nämlich zuvor bis 74° erhitzt und alsdann langsam abgekühlt.	18,4	24,9	6,5	17	2,62	$K \leftrightarrow W$	Der Heterogenitätsstrom brachte am Ende des Versuches einen Strom hervor, welcher eine Ablenkung von 400mm zeigte in umgekehrter Richtung wie der durch Erwärmung erregte.
12,6	31,0	18,4	112	6,09	»		18,3	30,4	12,1	23	1,90	»	
12,6	37,0	24,4	146	5,98	»		18,2	34,9	16,7	5	0,30	»	
12,6	42,5	29,9	182	6,09	»		18,2	39,4	21,2	4	0,19	»	
12,7	47,5	34,8	209	6,01	»		18,2	45,9	27,7	57	2,08	»	
12,7	52,8	39,1	246	6,28	»		18,3	50,9	32,6	86	2,64	»	
12,5	57,9	45,4	283	6,23	»		18,5	55,7	37,2	120	3,23	»	
12,2	62,0	49,8	316	6,35	»		18,5	59,9	41,4	159	3,84	»	
12,0	67,3	55,3	342	6,18	»		18,7	64,9	46,2	195	4,22	»	
11,9	73,5	61,6	412	6,69	»		18,7	69,4	50,7	245	4,83	»	

Zinksalze [mit amalgamirten Zinkelektroden].

Schwefelsaures Zink							Schwefelsaures Zink						
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
8,8	14,5	5,7	2	0,35	$K \rightarrow W$	Das Zink war nicht besonders rein und nicht amalgamirt. Der Strom gab durch Heterogenität der Elektroden am Ende des Versuches eine Ablenkung von 4mm in derselben Richtung als der durch Erwärmung erregte Strom.	9,5	15,2	5,7	2	0,35	$K \rightarrow W$	Die Lösung war dieselbe des vorigen Vnrsuches. Die Elektroden waren hier amalgamirt. Es war hier am Ende des Versuchs keine Heterogenität der Elektroden.
8,9	19,3	10,4	3	0,29	»		9,7	20,4	10,7	4	0,37	»	
9,0	24,4	15,4	4	0,26	»		9,7	25,2	15,5	6	0,39	»	
9,1	29,4	20,3	6,5	0,32	»		9,8	30,2	20,4	8	0,39	»	
9,2	34,5	25,3	8	0,32	»		9,9	35,0	25,1	10	0,40	»	
9,2	39,6	30,4	9	0,30	»		10,0	40,0	30,0	12	0,40	»	
9,6	45,0	35,4	10,5	0,30	»		10,2	45,3	35,1	14	0,40	»	
9,7	50,3	40,6	13	0,32	»		10,4	50,6	40,2	16,5	0,41	»	
9,7	55,0	45,3	16	0,35	»		10,6	56,0	45,4	18,5	0,41	»	
9,9	61,2	51,3	19,5	0,38	»		10,6	61,1	50,5	21	0,42	»	
10,2	65,5	55,3	21	0,38	»		10,6	67,0	56,4	24	0,43	»	
10,7	71,0	60,3	24	0,40	»		10,7	71,0	60,3	26	0,43	»	
11,0	75,5	64,5	27	0,42	»		10,7	75,7	65,0	28,5	0,44	»	
							11,5	80,0	68,5	30	0,44	»	

Schwefelsaures Zink							Salpetersaures Zink						
T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
6,4	12,0	5,6	21	3,75	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren hier von sehr reinem Zink und amalgamirt. Es war am Ende des Versuchs keine Heterogenität merkbar.	11,5	17,2	5,7	29	5,09	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren amalgamirt. Die Heterogenität der Elektroden veranlafste am Ende des Versuches bei gleicher Temperatur der Lösungen einen Strom von 26mm in entgegengesetzter Richtung von dem durch Erwärmung entstandenen.
6,5	17,4	10,9	45	4,13	»		11,4	23,1	11,7	63	5,38	»	
6,6	21,8	15,2	62	4,08	»		11,4	27,6	16,2	90	5,56	»	
6,6	26,9	20,3	81	3,99	»		11,5	31,3	19,8	124	6,26	»	
6,7	31,7	25,0	103	4,13	»		11,5	37,4	26,9	170	6,32	»	
6,7	36,9	30,2	120	3,97	»		11,5	42,6	31,1	210	6,75	»	
6,7	42,7	36,0	153	4,25	»		11,6	46,8	35,2	252	7,16	»	
6,7	46,9	40,2	176	4,38	»		11,7	51,9	40,2	310	7,71	»	
6,7	52,5	45,8	197	4,40	»		11,8	57,1	45,3	371	8,19	»	
6,9	57,9	51,0	230	4,51	»		11,9	62,4	50,5	421	8,34	»	
7,1	63,8	56,7	270	4,76	»		11,9	67,6	55,7	490	8,80	»	
7,6	67,2	59,6	294	4,93	»								

Essigsaures Zink							Essigsaures Zink						
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
19,5	25,2	5,7	5	0,88	$K \rightarrow W$		14,8	20,6	5,8	6	1,03	$K \rightarrow W$	
19,3	29,3	10,0	10,5	1,05	»		14,8	26,3	11,5	10,5	0,91	»	
19,3	35,1	15,8	17	1,08	»		14,8	30,4	15,6	16	1,02	»	
19,3	40,7	21,4	24	1,12	»		14,8	35,9	21,1	22	1,04	»	
19,3	46,4	27,1	31	1,14	»		14,8	42,4	27,6	28	1,01	»	
19,4	50,1	30,7	37	1,21	»		14,9	45,6	30,7	33	1,07	»	
19,5	55,6	36,1	43	1,19	»		15,0	50,6	35,6	41	1,15	»	
19,5	60,0	40,5	50	1,23	»		15,1	55,3	40,2	46	1,14	»	
19,5	65,8	46,3	56	1,20	»		15,2	63,0	47,8	56	1,17	»	
19,6	70,1	50,5	64,5	1,28	»		15,3	66,9	51,6	64	1,24	»	
19,8	74,4	54,6	70	1,28	»		15,5	71,6	56,1	69	1,23	»	

Chlorzink							Cyanzink-Cyankalium						
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
7,3	11,4	4,1	17	4,15	$K \leftarrow\!\!\rightarrow W$	Die Elektroden waren hier amalgamirt.	10,2	17,5	7.3	2,5	0,34	$K \leftarrow\!\!\rightarrow W$	Es war sehr schwer die amalgamirten Zinkelektroden hier homogen zu erhalten.
7,3	18,8	11,5	48	4,17	»		10,1	21,7	11,6	5	0,43	»	
7,0	23,4	16,4	60	3,68	»	Am Ende des Versuches war keine Heterogenität der Elektroden bemerkbar.	10,0	25,4	15,4	1	0,06	»	
6,8	27,9	21,1	85	4,03	»		10,0	30,4	20,4	2	0,09	$W \leftarrow\!\!\rightarrow K$	Der Heterogenitätsstrom gab nach Beendigung des Versuches, bei gleicher Temperatur der Lösungen, eine Ablenkung von 20mm in Richtung von der warmen nach der kalten Lösung.
6,7	32,9	26,2	101	3,86	»		10,0	35,7	25,7	6	0,23	»	
6,7	37,6	30,9	130	4,21	»		10,0	42,4	32,4	13	0,40	»	
6,7	42,8	36,1	150	4,16	»		10,0	47,4	37,4	17	0,45	»	
6,7	48,8	42,7	176	4,18	»		10,1	51,4	41,3	24	0,58	»	
6,7	53,9	47,2	192	4,07	»		10,2	55,9	45,7	54	1,18	»	
6,7	57,8	51,1	205	4,07	»		10,3	63,9	55,6	102	2,02	»	
6,7	62,3	55,6	225	4,05	»		10,5	69,3	58,8	200	3,40	»	
6,9	68,4	61,5	255	4,15	»								

Kadmiumsalze [mit Kadmium-Elektroden].

Schwefelsaures Kadmium							Schwefelsaures Kadmium						
T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
17,1	24,4	7,3	10,5	1,44	$K \leftrightarrow W$	Das Kadmium war hier nicht amalgamirt.	17,4	23,8	6,4	11	1,72	$K \leftrightarrow W$	Das Kadmium war bei diesem Versuch amalgamirt.
17,2	28,8	11,6	18	1,55	«		17,3	27,9	10,6	22	2,08	«	
17,2	35,0	17,8	30,5	1,71	»		17,3	34,4	17,1	42	2,46	»	Es hatte sich etwas metallisches Kadmium auf die warme Elektrode abgesetzt.
17,3	38,6	21,3	41	1,93	»		17,3	39,2	21,9	61	2,79	»	
17,3	45,6	28,3	53	1,87	»		17,3	45,1	27,8	80	2,88	»	
17,5	48,4	30,9	66	2,14	»		17,3	49,1	31,8	90	2,83	»	Durch Heterogenität nach Beendigung des Versuches und bei gleicher Temperatur der Elektroden zeigte ein Strom in entgegengesetzter Richtung des vorigen mit einer Ablenkung von 18mm.
17,5	53,5	36,1	89	2,46	»		17,5	54,4	36,9	100	2,71	»	
17,7	59,1	41,4	105	2,54	»		17,6	60,4	42,8	125	2,92	»	
17,8	64,6	46,5	120	2,57	»		17,7	63,9	46,2	137	2,97	»	
17,9	69,1	51,2	140	2,73	»		18,1	69,4	51,3	151	2,94	»	

Chlorkadmium							Chlorkadmium						
T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
17,2	23,4	6,2	7	1,13	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren nicht amalgamirt.	18,0	24,4	6,4	10	1,56	$K \leftrightarrow W$	Bei diesem Versuche waren die Elektroden amalgamirt.
17,1	27,1	10,0	13	1,30	»		18,0	28,6	10,6	15	1,42	»	
17,1	33,6	16,5	23,5	1,42	»	Die warme Elektrode war am Ende des Versuches mit einem grauen Niederschlage bedeckt.	18,1	33,6	15,5	20,5	1,32	»	
71,1	38,6	21,5	30	1,40	»		18,2	40,9	22,7	34	1,50	»	
17,2	42,6	25,4	33,5	1,32	»		18,2	44,6	26,4	40	1,52	»	
17,3	49,1	31,8	44,5	1,40	»		18,3	49,6	31,3	49	1,57	»	
17,4	53,8	36,4	53,5	1,47	»		18,3	55,6	37,3	58	1,56	»	
17,4	57,0	40,2	63	1,57	»		18,3	59,9	41,6	70	1,68	»	
17,5	62,5	45,0	75	1,67	»		18,3	67,6	49,3	77	1,57	»	
17,6	67,6	50,0	89	1,78	»		18,3	69,4	51,1	86	1,68	»	

Bromkadmium							Bromkadmium						
T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
15,5	21,1	5,6	7	1,25	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren hier nicht amalgamirt.	16,3	21,9	5,6	11	1,96	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren jetzt amalgamirt.
15,8	26,8	11,0	16	1,46	»		16,3	27,6	11,3	20	1,77	»	
15,9	31,8	15,9	21	1,32	»	Am Ende des Versuches war kaum einige Heterogenität merkbar.	16,4	33,6	17,2	31,5	1,79	»	Der Strom hatte durch Heterogenität am Ende des Versuches bei gleicher Temperatur der Lösungen eine entgegengesetzte Richtung als der vorige und gab eine Ablenkung von 4 bis 5mm.
15,9	39,1	23,2	37	1,59	»		16,4	39,3	22,9	48	2,10	»	
16,0	41,3	25,3	48	1,90	»		16,5	41,8	25,3	58	2,29	»	
16,0	44,6	28,6	62	2,17	»		16,6	48,6	32,0	75	2,34	»	
16,1	54,1	38,0	79	2,08	»		16,7	52,1	35,4	85	2,40	»	
16,2	58,8	42,6	89	2,09	»		16,8	58,6	41,8	105.5	2,52	»	
16,3	62,0	45,7	96	2,10	»		16,9	62,6	45,7	120	2,63	»	
16,3	67,1	50,8	118	2,32	»		17,1	67,6	50,5	135	2,67	»	
16,4	71,6	55,2	133	2,41	»		17,6	72,8	55,2	144	2,61	»	

Salpetersaures Kadmium

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
20,1	27,4	7,3	15	2,05	$K \leftrightarrow W$	Die Elektroden waren hier amalgamirt. Es war nicht möglich ohne dieses dieselbe homogen zu erlangen.
20,5	31,9	11,4	28	2,46	»	
20,5	36,9	16,4	44	2,68	»	
20,5	42,9	22,4	66	2,95	»	Der Strom gab durch Heterogenität der Elektroden eine Ablenkung von 25mm in entgegengesetzter Richtung des vorigen.
20,7	46,9	26,2	83	3,17	»	
29,8	52,9	32,1	113	3,52	»	
21,0	57,4	36,4	123	3,38	»	
21,0	62,4	41,4	130	3,14	»	
21,0	67,2	46,2	111	2,40	»	
21,0	73,9	52,9	133	2,51	»	

Bleisalze [mit Blei-Elektroden].

Essigsaures Blei

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
4,9	34,9	30,0	Spuren	—		
5,5	40,3	34,8	1,5	0,043	$K \leftrightarrow W$	Es waren nur Spuren von Heterogenität am Ende des Versuches merkbar.
5,6	45,8	40,2	3	0,075	»	
5,7	50,9	45,2	5,5	0,122	»	
5,8	56,3	50,5	7	0,139	»	
5,9	60,9	55,0	6	0,109	»	
6,3	66,2	59,9	5	0,083	»	
6,5	71,6	65,1	4	0,061	»	
6,7	73,1	66,4	3,5	0,053	»	

Salpetersaures Blei						
T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
6,5	11,5	5,0	14	2,80	$W \leftrightarrows K$	
6,5	16,4	9,9	6	0,61	»	
6,6	21,8	15,2	0	..		
6,7	27,4	20,7	5	0,24	$K \leftrightarrows W$	
6,7	32,4	25,7	10	0,39	»	
6,7	36,4	29,7	16	0,54	»	
6,8	42,3	35,5	27	0,60	»	
6,9	47,4	40,5	34	0,84	»	
7,0	52,8	45,8	46	1,03	»	
7,1	57,4	50,3	28	0,56	»	
7,2	59,4	52,2	0			
7,4	62,3	54,9	60	1,09	$W \leftrightarrows K$	
7,5	67,6	60,1	100	2,06	»	
7,7	70,6	62,9	135	2,15	»	

Salpetersaures Blei						
T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
5,6	11,5	5,9	17	2,88	$W \leftrightarrows K$	Es ist hier die Heterogenität am Ende des Versuches nicht bestimmt, weil die Elektroden an der Oberfläche durch locale Wirkung und Berührung mit der Lösung sehr merkbar abgeändert waren.
6,4	17,9	11,5	11	0,96	»	
6,4	22,8	16,4	6	0,37	»	
6,5	27,3	20,8	0			
6,6	31,9	25,3	3	0,12	$K \leftrightarrows W$	
6,6	36,9	30,3	5	0,16	»	
6,7	41,9	35,2	11	0,31	»	
6,7	46,8	40,1	20	0,50	»	
6,7	51,0	44,3	20	0,45	»	
6,7	56,8	50,1	0			
7,0	60,4	53,4	41	0,77	$W \leftrightarrows K$	
7,1	63,3	56,2	114	2,03	»	
7,2	66,7	59,5	155	2,60	»	
7,5	68,6	61,1	116	1,99	»	
7,6	69,8	62,2	76	1,22	»	

Silbersalze [mit Silber-Elektroden].

Essigsaures Silber							Essigsaures Silber						
T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
16,3	21,4	4,9	1	0,20	$W \leftrightarrow K$	Die Silber-Elektroden waren bei diesem Versuche aus besonders reinem Silber genommen. Der Strom gab durch Heterogenität hier eine Ablenkung von 1^{mm} in derselben Richtung wie der durch Erwärmung hervorgebrachte Strom.	17,8	24,6	6,8	1,5	0,22	$W \leftrightarrow K$	Bei diesen beiden Versuchen waren die Lösungen gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt, indem sie mit schwarzem Papier bedeckt waren.
16,5	25,7	9,2	2	0,22	»		17,3	27,1	9,8	2,5	0,26	»	
16,5	32,0	15,5	3,5	0,23	»		17,2	32,1	14,9	3,5	0,23	»	
16,7	37,2	20,5	4,5	0,22	»		16,9	36,7	19,8	5	0,25	»	
16,8	41,9	25,1	5,5	0,22	»		16,7	44,3	27,6	7	0,25	»	
16,9	46,6	29,7	7	0,24	»		16,5	46,6	30,1	8	0,27	»	
17,3	53,0	35,7	8	0,22	»		16,5	53,1	36,6	9	0,25	»	
17,3	59,8	42,5	9,5	0,22	»		16,5	58,1	41,6	10	0,24	»	
17,5	62,1	44,6	10,5	0,24	»		16,5	61,8	45,3	11	0,24	»	
17,5	68,3	50,8	13	0,26	»		16,4	66,6	50,2	12	0,24	»	
							16,5	70,2	53 7	14	0,26	»	

Salpetersaures Silber							Cyansilber-Cyankalium						
T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
10,6	15,5	4,9	1	0,29	$W \leftarrow K$	Der Strom gab durch Heterogenität der Elektroden nach Beendigung des Versuches und bei gleicher Temperatur der Lösungen eine Ablenkung von 3mm in derselben Richtung wie der Strom durch Erwärmung.	17,5	22,6	5,1	1	0,20	$K \leftarrow W$	Die Heterogenität der Elektroden gab, wie gewöhnlich untersucht, eine Ablenkung von 3mm in der Richtung von der kalten nach der erwärmten Lösung.
10,6	20,9	10,3	2	0,19	»		17,6	28,6	11,0	3	0,27	»	
10,6	25,9	15,3	4	0,26	»		17,6	34,6	17,0	17	0,41	»	
10,6	31,4	20,8	6	0,29	»		17,6	39,6	22.0	12	0,55	»	
10,6	36,9	26,3	8	0,31	»		17,6	43,6	26,0	15,5	0,60	»	
10,7	41,0	30,3	10,5	0,35	»		17,6	48,6	31,0	21,5	0,69	»	
10,7	46,3	35,6	12,5	0,35	»		17,7	55,3	37,6	15	0,40	»	
10,9	50,8	39,9	14	0,35	»		17,7	58,6	40,9	19	0,46	»	
10.9	56,8	45,9	17	0,37	»		17,7	63,6	45,9	12,5	0,27	»	
11,4	67,0	55,6	20,5	0,37	»		17,7	67,6	49,9	0	—		
11,7	71,1	59,4	28	0,47	»		17,7	71,1	53,4	1	0,19	$W \leftarrow K$	
							18,1	74,6	56,5	2	0,35	»	

Salpetersaures Silber in Cyankalium gelöst

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
10,7	20,5	9,8	16	1,63	$K \leftarrow W$	Der Heterogenitätsstrom entstand während der Erwärmung, ging, nachdem beide Lösungen zu gleichen Temperaturen gekommen waren, von der kalten zu der früher erwärmten und gab eine Ablenkung von 10^{mm}.
10,7	26,3	15,6	26	1,67	»	
10,7	32,0	21,3	32	1,50	»	
10,7	36,9	26,2	42	1,60	»	
10,7	41,3	30,6	46	1,50	»	
10,8	45,6	34,8	54	1,55	»	
10,8	50,3	39,5	62	1,57	»	
11,0	56,4	45,4	73	1,61	»	
11,2	61,0	49,8	86	1,73	»	
11,4	67,0	55,6	100	1,76	»	
12,0	71.1	59,1	111	1,79	»	

Schwefelsaures Silber.

Eine möglichst concentrirte Lösung gab jedoch zu geringe Ablenkungen am Galvanometer, um noch hiermit Messungen der elektromotorischen Kraft bei verschiedenen Temperaturen anstellen zu können. Durch Entfernung des eingeschalteten Widerstandes wurde zwar die Ablenkung gröfser, und so zeigte sich dann ein Strom der von der kalten zur erwärmten Lösung lief. Bei einer Temperaturdifferenz von 50° war die Ablenkung der Nadel nur 4 bis 5^{mm}.

Quecksilbersalze.

Damit das Quecksilber als Elektrode angewandt werden könnte, wurde die folgende Vorrichtung zusammengestellt. Möglichst reines Quecksilber wurde auf den Boden der Bechergläser gebracht bis zu einer Höhe von 4 bis 5^{mm} (Fig. 3 Taf. VI); eine Glasröhre, etwas höher als das Ge-

fäfs, wurde senkrecht darauf eingetaucht und durch ein Querstäbchen festgehalten. Die Flüssigkeit wurde jetzt auf das Quecksilber gegossen und ein Platindraht in das Rohr gestellt, bis zur Berührung mit dem Quecksilber. Also waren die Quecksilbersalze nur mit ihrem Metalle in Contact gesetzt.

Indessen waren die erhaltenen Resultate wenig befriedigend. Die meisten Salze wirken ein auf das metallische Quecksilber und Homogenität ist alsdann nicht zu erreichen, viele sind auch nicht zu lösen ohne Zersetzung. Ich habe nur mit dem Cyan-Quecksilber und dem Cyan-Quecksilber-Cyankalium wesentliche Versuche machen können.

Cyanquecksilber.

Eine möglichst concentrirte Lösung gestattete keine vollständige Reihe von Beobachtungen. Nach Ausschlufs des eingeschalteten Widerstandes wurde bei 45° Temperaturdifferenz eine Ablenkung von nur 2^{mm} erhalten, welche einen Strom anzeigte, der von der kalten zu der warmen Lösung ging.

Cyanquecksilber-Cyankalium

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
18,7	23,4	4,7	3,5	0,74	$K \rightarrow W$	Es war hier, nachdem der Versuch beendigt war, bei gleicher Temperatur der Lösungen ein Strom durch Heterogenität merkbar, der eine Ablenkung von 4^{mm} gab in entgegengesetzter Richtung des durch Erwärmung hervorgebrachten Stroms.
18,3	29,6	11,3	8	0,71	»	
18,2	34,1	15,9	10,5	0,66	»	
18,1	39,1	21,0	13	0,62	»	
18,1	44,4	26,3	16	0,61	»	
18,1	49,6	31,5	21	0,67	»	
18,1	53,1	35,0	24,5	0,70	»	
18,1	59,6	41,5	29	0,70	»	
18,0	64,1	46,1	31	0,67	»	
18,1	69,1	51,8	35	0,66	»	
18,1	72,6	54,5	38	0,70	»	

Platinsalze.

Ich habe nur das Chlorplatin untersucht mit Platinelektroden, welche zuvor mit Salmiak in einem Platintiegel geglüht waren, damit bei dem Versuche keine fremdartige Substanz darauf vorhanden seyn konnte. Die Elektroden waren auch, nachdem sie gleichzeitig eingetaucht waren, sofort homogen.

Chlorplatin

T_1	T_2	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	Richtung des Stromes	Bemerkungen
18,1	29,1	11,0	3	0,27	$K \rightarrow W$	Es war keine Heterogenität am Ende des Versuches merkbar.
18,1	33,6	15,5	5	0,32	»	
18,3	38,9	20,6	7,5	0,36	»	
18,4	44,6	26,2	9,5	0,36	»	
18,5	50,4	31,9	11	0,34	»	
18,5	55,6	37,1	14	0,38	»	
18,9	59,5	40,6	16	0,39	»	
19.0	64,6	45,6	18,5	0,41	»	
19,4	70,0	50,6	23	0,45	»	

Die Unregelmäfsigkeit der letzten Beobachtung mufs wahrscheinlich der Polarisation der Elektroden zugeschrieben werden. Dafs auch hier störende Einflüsse auftraten, war bei der siebenten Beobachtung merkbar; die Magnetnadel zeigte anfänglich eine Ablenkung in entgegengesetzter Richtung als zuvor, kam bald zum Nullpunkt der Scale, und wich sodann nach der anderen Seite ab, aber sehr wenig. Ich habe darauf die Lösung erkalten lassen bis 25° und erhielt den nämlichen Ausschlag, wie schon bei dieser Temperatur gefunden war; der Versuch wurde nun weiter fortgesetzt bei erhöhter Temperatur.

§. 3. Ueberblick über die erhaltenen Resultate.

Wie mir scheint, sind wir durch die vorstehenden Versuche einigermaafsen in Stand gesetzt, die Wirkung der Wärme auf die elektromotorische Kraft in den untersuchten Fällen näher zu erörtern. Zwei Dinge treten dabei hauptsächlich in den Vordergrund, nämlich die Richtung des Stromes in dem Element und seine Intensität in Beziehung zur Temperatur. Aus den Beobachtungen ergiebt sich, dafs bei den einfachen Verbindungen die Stromstärke im Allgemeinen mit der Temperatur zunimmt. Es weichen jedoch die Bleisalze von dieser Regel ab; bei ihnen erreicht der Strom ein gewisses Maximum, nimmt dann ab bis Null, um in umgekehrter Richtung wieder zu erscheinen: ebenso verhalten sich die Cyankaliumsalze, jedoch mit Ausnahme der des Quecksilbers. Das Wachsen der Intensität findet bei etlichen Salzen sehr regelmäfsig statt, so z. B. beim schwefelsauren Kupfer, Chlorzink, essigsauren Silber. Die Zunahme der Intensität scheint dabei der Temperaturdifferenz der beiden Flüssigkeiten proportional zu seyn, da das Verhältnifs der Stromstärken bei verschiedenen Temperaturdifferenzen ziemlich genau einen constanten Werth bewahrt. Die geringen Abweichungen davon dürften unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zuzuschreiben seyn.

Meistens aber wächst die Intensität schneller als die Temperatur und wird daher die Beziehung genauer gegeben durch die bekannte empirische Formel:

$$J = at + bt^2 + ct^3 + \ldots$$

worin $a, b, c \ldots$ Constanten und t die Temperatur bezeichnen: nur bei kleiner Temperaturdifferenz würde man setzen können: $J = at$. Die Constanten sind aus den Beobachtungen zu bestimmen, sind aber für jedes Salz verschieden. Es ist nicht leicht zu entscheiden, ob die die einfache Proportionalität übersteigende Temperaturzunahme blofs den bei den Versuchen vorkommenden Unregelmäfsigkeiten und den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern, deren Einflufs nicht zu beseitigen ist, zugeschrieben werden müsse.

So wird die Temperatur der erwärmten Lösung keines-

wegs genau durch das hineingestellte Thermometer angegeben, da die Flüssigkeit nicht umgerührt werden darf, weil dieſs bekanntlich schon einen Strom erzeugen kann. Um jedoch eine möglichst gleichförmige Temperatur in der Lösung zu erhalten, wurde das Gefäſs mitten im Luftbade aufgestellt und von dessen Boden durch Holz getrennt. Die Erwärmung bewirkt auch durch Verdampfung eine Aenderung in der Concentration der Lösung, besonders gegen Ende des Versuchs; ich werde später zeigen, daſs dieses einen Einfluſs auf die Stromstärke ausüben kann. Auch locale Wirkungen, die besonders im erwärmten Gefäſse stattfinden, wirken störend ein; dadurch wird die Oberfläche der Elektroden eine andere als sie zuvor war, und das muſs auch die elektromotorische Kraft zwischen dieser und der Flüssigkeit abändern. Daſs eine solche Wirkung ohne Zweifel die Beobachtungen beeinträchtigt haben müsse, ergiebt sich aus der Heterogenität der Elektroden nach Beendigung des Versuches, als die Temperatur in beiden Lösungen wieder dieselbe geworden war; es entstand dadurch ein Strom, der anfangs durchaus nicht merklich war.

Dieser Strom, welcher dem durch Erwärmung erregten Hauptstrom in Richtung entweder gleich oder entgegengesetzt ist, und dadurch zeigt, daſs er von zufälligen Ursachen abhängt, muſs auch nothwendig am Ende des Versuches störend eingewirkt haben. Dadurch war es auch nicht gut möglich, jeden Versuch in umgekehrter Weise zu wiederholen, nämlich zuerst die Lösung bis zur höchsten Temperatur zu erwärmen, und dann während des Erkaltens bei einer bestimmten Temperaturdifferenz (derselben wie zuvor bei der Erwärmung) zu beobachten; denn die Heterogenität der Elektroden muſste schon vor dem Erkalten eingetreten seyn und zu einem Gegenstrom Veranlassung gegeben haben. Nur in einzelnen Fällen ist es mir gelungen übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Auch die Polarisation der Elektroden muſs in Betracht gezogen werden; durch sie wird der Hauptstrom bei erhöhter Temperatur geschwächt. Ich habe schon vorhin erwähnt,

dafs sich vielleicht hieraus einige der Unregelmäfsigkeiten erklären lassen, die sich besonders zeigten, wenn der Strom lange geschlossen blieb, obgleich die Heterogenität der Elektroden, wie sich am Ende der Versuche ergab, nur gering war. Vielleicht ist dadurch auch die Stromstärke beim schwefelsauren Zink und Zink kleiner als bei demselben Salze und amalgamirten Zink, bei welchem bekanntlich keine Polarisation stattfindet. Ebenso ist es bei Kadmiumsalzen.

Wir werden jetzt einen anderen Hauptpunkt in Betracht nehmen, nämlich die Stromesrichtung in der Lösung. Bei gewissen Reihen von Salzen geht der Strom immer von der kälteren zur wärmeren Flüssigkeit; bei anderen ist es umgekehrt, und bei noch anderen ändert sich seine Richtung abwechselnd. Diefs mufs aber zusammenhängen mit der Ursache, welche hier den galvanischen Strom hervorruft, und daher mufs es zugleich mit dieser betrachtet werden.

Dasselbe Princip, auf welchem die entsprechenden Versuche von Faraday über den Einflufs der Wärme auf die elektromotorische Kraft zwischen Metallen und Säuren beruhen, war auch der hier befolgten Methode zum Grunde gelegt. Bei gleicher Temperatur wird *caeteris paribus* die elektromotorische Kraft, welche an der einen Seite zwischen dem Metall und der Salzlösung erregt ist, im Gleichgewicht gehalten durch dieselbe Kraft an der andern Seite. Wird jetzt eine der Contactstellen erwärmt, so ist es gewissermaafsen zu erwarten, dafs dadurch ein Strom in bestimmter Richtung entstehen werde. Allein es erhebt sich dabei die Frage, auf welche Weise die Wirkung der Wärme stattgefunden habe, ob die Wärme blos in Elektricität umgesetzt sey, wie bei Erhitzung der Löthstelle zweier Metalle, man also den beobachteten Strom als einen thermo-elektrischen zwischen Metall und Flüssigkeit betrachten müsse, oder ob die Wärme zwischen diesen eine anfangs nicht vorhandene oder nicht merkbare chemische Wirkung hervorgerufen habe, die, wie in den galvanischen Elementen, von einer Elektricitäts-Entwicklung begleitet ist.

Auch hier habe ich versucht, durch Experimente näheren

Aufschluſs zu erhalten. Bei der angewandten Methode scheinen zwei Ursachen eine chemische Wirkung veranlassen zu können. Bei den Faraday'schen Versuchen waren Säuren und Metalle in unmittelbare Berührung und konnten also Salze bilden: hier war nur möglich, daſs bei der Temperatur-Erhöhung basische Salze entstanden (z. B. bei den Bleisalzen, Kupfersalzen usw.). Aber es konnte auch dadurch eine chemische Wirkung hervorgerufen seyn, daſs in dem Salze bei seiner Bereitung eine sehr geringe Menge Säure zurückgeblieben war. In diesem Falle hätte man gleichfalls Berührung von Metallen und Säuren und es würden bei Erwärmung die aus den Versuchen Faraday's bekannten Ströme auftreten: eine sehr geringe Menge der Säure würde schon hinreichen, an dem hier angewandten höchst empfindlichen Galvanometer sehr merkliche Ablenkungen hervorzubringen.

Diese Ursache konnte jedoch hier nicht hauptsächlich wirksam gewesen seyn, denn die durch Faraday bestimmte Richtung des Strom zwischen Metallen und Säuren ist eine andere als die, welche ich bei den nämlichen Metallen und entsprechenden Salzlösungen erhalten habe. So z. B. ist der bei Berührung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure erregte Strom in Richtung gerade umgekehrt wie der, welcher bei meinen Versuchen mit Zink und schwefelsaurem Zink, salpetersaurem Zink oder Chlorzink entstand. Diesen Punkt glaubte ich durch Anwendung von Silber und salpetersaurem Silber vollständig entscheiden zu können. Durch Umschmelzen des Salzes kann man die geringste Spur von zurückgebliebener Säure ganz entfernen, und da diese Verbindung keine basische Salze bildet, auch nicht sauer reagirt, so ist hier keine chemische Wirkung denkbar. Dennoch wurde durch Erwärmung ein Strom erregt. Wollte man diesen Strom der genannten Ursache zuschreiben, so müſste man annehmen, das salpetersaure Silber sey in der Art zersetzt worden, daſs die der erwärmten Elektrode am nächsten liegenden Molecüle von NO_3Ag in NO_3 und Ag zerfielen, das freie

NO_4 sich sofort mit dem Ag des anliegenden Molecüls verbände, und sofort durch die ganze Flüssigkeit hin bis zu dem nicht erwärmten Theil der Lösung, wo denn an der Elektrode Ag abgesetzt seyn müfste. Freilich würde die Entstehung des Stromes in Uebereinstimmung seyn mit der mechanischen Theorie der Elektrolyse. Es wird nämlich zur Zersetzung der erwärmten Molecüle nicht so viel Wärme verbraucht als für die der nicht erwärmten, und dieser Ueberschufs wird in einen galvanischen Strom umgewandelt. Es läfst sich aus dieser Theorie sogar die Richtung des Stroms vorhersagen. Allein gegen diese Erklärung lassen sich wichtige Einwendungen machen. Die Molecüle müssen, damit die beschriebenen Zersetzungen und Verbindungen stattfinden können, eine bestimmte Lage gegen einander einnehmen, und hiezu ist keine angebbare Ursache vorhanden, wie bei der Elektrolyse, bei der man voraussetzen kann, dafs der in die Lösung eingeführte Strom zuerst die geforderte Orientirung der Molecüle zu Wege bringt. Auch sollte dann eine ziemlich geringe Temperatur-Erhöhung (60° C.) im Stande seyn, eine Zersetzung von unorganischen Salzen zu bewirken, welche die Chemie doch als sehr standhaft kennen lehrt, wie z. B. das salpetersaure Silber, welches ohne Zersetzung geschmolzen werden kann. Aufserdem hat der Strom in einzelnen Fällen gerade die entgegengesetzte Richtung von der, welche er nach dieser Theorie haben müfste; bisweilen hat er abwechselnd die eine oder andere Richtung.

Ich habe versucht, diese Theorie an der Lösung des salpetersauren Silbers zu prüfen. Es müfste nämlich, wenn der durch die Erwärmung erregte Strom lange geschlossen blieb, eine Ablagerung von Silber an der nicht erwärmten Elektrode stattfinden und diese dadurch an Gewicht zunehmen. Bei diesem Versuch habe ich die Elektroden nicht mit Kautschuckröhrchen versehen, damit die organische Substanz nicht schon eine Zersetzung des Silbers bewirke. Der Strom blieb jetzt mehrere Stunden lang geschlossen, und

nicht blofs, wie bei den früheren Versuchen, während die Intensität desselben am Galvanometer gemessen wurde.

Bei einer Temperaturdifferenz von etwa 50° C. betrug die Ablenkung der Galvanometernadel 20 bis 30 Mllm. in gleicher Richtung wie bei den früheren Versuchen mit demselben Salze. Die Heterogenität der Elektroden am Ende des Versuches verursachte einen Strom, welcher dem früheren, durch Erwärmung erzeugten, entgegengesetzt war. Aus drei, mit möglichster Sorgfalt gemachten Beobachtungen ergab sich das Gewicht

	der nicht erwärmten Elektrode		
Vor dem Versuch	7,57910^{grm}	0,83000^{grm}	7,8210^{grm}
Nach » »	7,57895	7,82295	7,8200
Differenz	—0,00015	—0,00005	—0,0010
	der erwärmten Elektrode		
Vor dem Versuch	7,8840^{grm}	6,5652^{grm}	7,45710^{grm}
Nach » »	7,8843	7,5671	7,54605
Differenz	+0,0003	+0,0019	—0,00105.

Hier hat also die nicht erwärmte Elektrode bei jedem Versuch etwas an ihrem Gewicht verloren, die erwärmte dagegen in den beiden ersten Versuchen ein wenig gewonnen, im dritten aber auch verloren. Allein die Abnahme ist meistens so gering, dafs sie nicht über die Gränzen der Fehler beim Abwägen hinausgeht. Aufserdem stimmt die Gewichtszunahme des erwärmten Drahts nicht überein mit der Stromesrichtung, der gemäfs eine Zunahme der nicht erwärmten Elektrode zu erwarten war. Es wird also durch die Waage nichts entschieden.

Ich habe mich darauf bemüht, mittelst chemischer Reactionen nähere Auskunft zu erhalten. Als nämlich beide Lösungen auf die Temperatur der Umgebung herabgekommen waren, habe ich die Flüssigkeit in jedem Gefäfs für sich geprüft, ob sich darin während der Stromesbildung freie Salpetersäure ausgeschieden habe, da es erlaubt war, eine solche Ausscheidung der elektrolytischen Wirkung des Stromes zuzuschreiben, um so mehr als die Lösung anfangs durchaus neutral war. Ich bediente mich hiezu der be-

kannten Indigoreaction. Die zu prüfende Lösung des salpetersauren Silbers wurde zu dem Ende mit vieler Sorgfalt abdestillirt, bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur, damit keine Spur des Salzes mit den Wasserdämpfen, welche die Salpetersäure enthalten sollten, übergeführt würden. Aufserdem überzeugte ich mich noch mittelst Kochsalzlösung, dafs in dem Destillat kein salpetersaures Silber vorhanden war. Wenn jetzt freie Salpetersäure nachgewiesen werden konnte, so mufste sie von der zersetzenden Wirkung des durch die Erwärmung erzeugten Stromes herrühren. Der Versuch zeigte, dafs in der erwärmten Lösung wirklich freie Salpetersäure vorhanden war, keineswegs aber in der nicht erwärmten. Das salpetersaure Silber mufste also zersetzt worden seyn, und damit überein stimmte die merkwürdige Thatsache, dafs sich in dieser Flüssigkeit sehr deutlich metallisches Silber abgesetzt hatte, zum Theil als schwarzer Niederschlag auf dem Boden und der Elektrode, wo es jedoch auch sehr schön in dendritischen Nadeln abgelagert war. Einige sehr feine Lamellen schwammen auf der Lösung. Diese Art der Ablagerung konnte aber nicht durch den Strom veranlafst seyn, da ja seine Richtung dagegen sprach, und sie auch, wenn es der Fall gewesen wäre, im erwärmten Gefäfse stattgefunden haben müfste. Wollte man behaupten, der Strom habe nur das Wasser zersetzt und der dadurch freigewordene Wasserstoff habe das Silber aus der Lösung reducirt, so müfste dieses jedenfalls an der nicht erwärmten Elektrode abgesetzt worden seyn. Dafs übrigens der Wasserstoff für sich Silberlösungen zersetzen und metallisches Silber daraus abscheiden kann, werde ich nächstens durch einige absichtlich angestellte Versuche zeigen.

Die erwähnte Zersetzung bedarf jedoch einer Erklärung. Zu dem Ende habe ich untersucht, wie sich eine Lösung des salpetersauren Silbers verhalten würde, wenn man sie nur mit *einem* Silberdraht, also ohne galvanischen Contact, bis zu einer Temperatur von 60° bis 70° C. erwärmte. Auch jetzt wurde dendritisches Silber abgeschieden.

Eine Zersetzung des salpetersauren Silbers ist schon von Hittorf beobachtet worden [1]), doch nur in dem Fall, dafs das Salz mit dem Metall geschmolzen wurde, während ich es nur einer ziemlich geringen Temperatur-Erhöhung aussetzte. Damit nicht etwa Concentrationsströme, wie sie Bucholz beobachtete [2]), in der Flüssigkeit durch ungleiche Erwärmung entstehen, und dadurch eine Selbstreduction veranlassen möchten, habe ich einen Versuch angestellt, bei dem die Flüssigkeit fortwährend geschüttelt wurde. Der Silberdraht hatte anfangs ein Gewicht von 7,76375 Grm. und nach dem Versuch von 7,76540 Grm.; es waren also 1,5 Mllgrm. Silber ausgeschieden. Ich mufs gestehen, dafs eine solche Zersetzung des Silbersalzes mir sehr räthselhaft erscheint; sie bleibt aber eine chemische Thatsache und kann jedenfalls keinen Antheil an dem durch Erwärmung entstandenen Strom gehabt haben, denn ein Strom kann bekanntlich niemals durch eine locale Wirkung erregt werden.

Aufser der chemischen Wirkung kann man auch die Wärme für sich als Hauptursache betrachten, und demgemäfs würden die besprochenen Ströme zu den Thermoströmen gehören, erregt zwischen einem Metall und der Lösung des Metallsalzes. Schon Wild war der Meinung bei seinen früheren Untersuchungen; aber der Peltier'sche Versuch, der dieses entscheiden konnte, fehlte gänzlich. Ich hatte keine Gelegenheit denselben anzustellen, mufs aber bemerken, dafs wenn sich dabei an der Contactstelle von Metall und Flüssigkeit eine Temperaturveränderung zeigen würde (was mit einem viel empfindlicheren Mittel als das Thermometer, nämlich mit einem kleinen Thermo-Elemente und einem Multiplicator untersucht werden könnte) dieses dennoch herrühren könnte von elektrolytischen Vorgängen

1) Pogg. Ann. Bd. CIII, S. 41.

2) Bucholz veröffentlichte 1808 die Beobachtung, dafs ein Metalldraht, der eingetaucht ist in eine Lösung, welche nicht überall die nämliche Concentration besitzt, einen galvanischen Strom veranlafst, welcher das Metall reducirt.

an den Elektroden, zumal dieser Versuch erfordert, dafs ein starker galvanischer Strom durch die Salzlösung geleitet werde.

Eine tiefere Kenntnifs des inneren Baus der chemischen Verbindungen wird vielleicht über die hier beobachteten Ströme Aufklärung gewähren.

Haag, Mai 1869.

IX. *Ueber neue Schwefelsalze;* *von R. Schneider.*

(Dritte Abhandlung.)

Unter 6 und 7 der vorigen Abhandlung (s. diese Annalen Bd. 138, S. 299 bis 324) habe ich zwei Schwefelsalze beschrieben, deren Zusammensetzung durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden kann:

$$K_2S,\ \ddot{C}u_2S,\ \ddot{C}u_2S,\ \ddot{C}u_2S \mid \overset{IV}{C}u_2S_2 \text{ und}$$

$$Na_2S,\ Na_2S,\ \ddot{C}u_2S,\ \ddot{C}u_2S \mid \overset{IV}{C}u_2S_2.$$

Diese Salze können als die Repräsentanten einer längeren Reihe analog constituirter Verbindungen gelten, die sämmtlich nach dem folgenden allgemeinen Schema zusammengesetzt sind:

$$\ddot{X}S,\ \ddot{X}S,\ \ddot{X}S,\ \ddot{X}S \mid \overset{IV}{Z}S_2$$

worin X eine zweiwerthige Gruppe oder ein zweiwerthiges Element, Z dagegen eine vierwerthige Gruppe oder ein vierwerthiges Element bedeutet.

Einige Glieder dieser Reihe sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

10. Kaliumplatin-Sulfoplatinat.

Man erhält diese Verbindung mit Leichtigkeit und in reichlicher Menge, wenn man 1 bis 2 Th. Platinschwamm,

6 Th. reines trocknes kohlensaures Kalium und 6 Th. Schwefel, auf das Innigste gemengt, in einem etwas geräumigen Porcellantiegel über der Gebläselampe zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse einige Minuten im Flufs erhält. Die erkaltete Schmelze löst sich zum gröfseren Theil mit brauner Farbe in Wasser, ungelöst hinterbleibt das Kaliumplatin-Sulfoplatinat, theils in Gestalt etwas gröfserer, dünner, sechsseitiger Krystallblätter von röthlich bleigrauer Farbe und äufserst lebhaftem Metallglanz, theils und besonders in der Form eines blaugrauen dichten Krystallpulvers, das durch Waschen mit Wasser leicht rein erhalten und durch vorsichtiges Schlämmen ziemlich vollständig von den gröfseren Krystallblättchen geschieden werden kann.

Die Ausbeute pflegt etwas mehr als das Gewicht des angewandten Platins zu betragen; diefs entspricht, da die neue Verbindung 74,5 Proc. Platin enthält, etwa 80 bis 85 Proc. des angewandten Platins. Die übrigen 20 Proc. Platin gehen bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser als Kaliumsulfoplatinat in Lösung.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Krystalle hat Folgendes ergeben:

1) 0,808 Grm., durch Erhitzen bei Luftzutritt zersetzt, gaben 0,134 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,601 Grm. Platin.
2) 1,016 Grm., ebenso behandelt, gaben 0,168 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,754 Grm. Platin.
3) 0,387 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben, mit Kali und Salpeter geschmolzen, 0,512 Grm. schwefelsaures Baryum und 0,288 Grm. Platin.
4) 0,4645 Grm. (derselben Bereitung) gaben, durch Rösten an der Luft zersetzt, 0,075 Grm. schwefelsaures Kalium und 0,347 Grm. Platin.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel

$$K_2S,\ \overset{\prime\prime}{P}tS,\ \overset{\prime\prime}{P}tS,\ \overset{\prime\prime}{P}tS \mid \overset{IV}{P}tS_2$$

in naher Uebereinstimmung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet:		Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
4 Pt = 789,60	74,51	Proc.	74,38	74,21	74,42	74,70
2 K = 78,26	7,38	»	7,42	7,41	—	7,24
6 S = 192	18,11	»	—	—	18,17	—
1059,86	100,00.					

Diese Platinverbindung ist also das Analogon der unter 6 (s. die vorige Abhandlung) beschriebenen Kupferverbindung, worin die zweiwerthige Gruppe $\ddot{C}u_2$ durch zweiwerthiges Platin und die vierwerthige Gruppe $\overset{IV}{C}u_2$ durch vierwerthiges Platin vertreten ist.

Zur besseren Vergleichung stelle ich beide Formeln hier nebeneinander:

$$K_2S,\ \ddot{C}u_2S,\ \ddot{C}u_2S,\ \ddot{C}u_2S \mid \overset{IV}{C}u_2S_2$$

$$K_2S,\ \ddot{P}tS\ \ddot{P}tS\ \ddot{P}tS \mid \overset{IV}{P}tS_2.$$

Die Eigenschaften des Kaliumplatin-Sulfoplatinats sind folgende:

Kleine, harte, scharf und deutlich ausgebildete sechsseitige Tafeln von blaugrauer Farbe und lebhaftem Metallglanz; die gröfseren Blätter, deren Farbe einen Stich ins röthliche zeigt, erweisen sich bei der mikroskopischen Betrachtung in dünnen Schichten mit dunkel rothbrauner Farbe durchscheinend. Das specifische Gewicht der Verbindung habe ich (bei 15° C.) = 6,44 gefunden.

Dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig. Bei Abschlufs der Luft erhitzt, verträgt sie eine ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; beim Erhitzen unter freiem Luftzutritt dagegen verglimmt sie wie Zunder unter Entweichen von schwefliger Säure und Schwefelsäure. Der Glührückstand ist ein Gemenge von schwefelsaurem Kalium und metallischem Platin von schwammiger Beschaffenheit.

Im Strome von trocknem Chlorwasserstoffgas mäfsig erhitzt, färbt sie sich sofort schwarzgrau und läfst bei gesteigerter Hitze etwas Schwefelwasserstoff entweichen: Wasser

tritt dabei nicht oder doch nur in äufserst geringer Menge auf und daraus folgt, dafs Sauerstoff als wesentlicher Bestandtheil in der Verbindung nicht enthalten ist. — Der nach stattgehabter Einwirkung des salzsauren Gases hinterbleibende Rückstand giebt an Wasser reichlich Chlorkalium ab.

Verdünnte Salzsäure entzieht der Verbindung zwar langsam, aber bei längerer, durch Erwärmen unterstützter Einwirkung doch vollständig das Kalium, *ohne dafs die geringste Entwickelung von Schwefelwasserstoff stattfindet.* Da hierbei auch Wasserstoff nicht auftritt und da Sauerstoff in der Verbindung nicht enthalten ist, so kann es kaum zweifelhaft seyn, dafs die Wirkung der Salzsäure im Sinne folgender Zeichen verläuft:

$$K_2S,\ 3PtS \mid PtS_2 + H_2Cl_2 = K_2Cl_2 + H_2S,\ 3PtS \mid PtS_2.$$

Es entstünde also zunächst *Hydrogenplatin-Sulfoplatinat.* Diese Verbindung besitzt indefs, wie es scheint, einen nur sehr geringen Grad von Beständigkeit: sie giebt mit Leichtigkeit ihren Wasserstoff an atmosphärischen Sauerstoff ab, während zugleich das an den Wasserstoff gebunden gewesene Schwefelatom auf 1 Atom Einfach Schwefelplatin übertragen wird.

$$H_2S,\ PtS,\ PtS,\ PtS \mid PtS_2 + O = H_2O + 2(PtS,\ PtS_2).$$

Es bezeichnet also die Bildung des Hydrogenplatin Sulfoplatinats nur eine vorübergehende Phase der Reaction und diese letztere endigt mit der Bildung einer Verbindung, die sich als *Platinsesquisulfuret* ansehen läfst, die aber auch als ein Sulfosalz und zwar als *Platinsulfoplatinat* ($PtS,\ PtS_2$) aufgefafst werden kann.

Diese Verbindung wird unter den gegebenen Verhältnissen im wasserhaltigen Zustande erhalten und sie hält das Wasser (das etwa 5 Proc. beträgt) noch bei 120° mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit zurück.

Wird sie stärker (über 120° hinaus) erhitzt, so giebt sie ziemlich plötzlich, indem sie aufquillt und bisweilen sogar in eine sprühende Bewegung geräth, das Wasser ab, ohne sonst eine Zersetzung zu erfahren.

Der wasserfreie Rest ergab bei der Analyse Folgendes:

1) 0,293 Grm., durch Rösten und Glühen an der Luft zersetzt, hinterliefsen 0,235 Grm. Platin.
2) 0,501 Grm., ebenso behandelt, gaben 0,401 Grm. Platin.
3) 0,422 Grm., mit Kali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,337 Grm. Platin und 0,619 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel des Platinsulfoplatinats (Platinsesquisulfurets) in genügender Uebereinstimmung

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
2 Pt = 394,8	80,44 Proc.	80,20	80,04	79,86
3 S = 96	19,56 »	—	—	20,14
490,8	100,00			

Die Verbindung bildet ein gleichmäfsiges, stahlgraues Krystallpulver von 5,52 spec. Gew. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig; beim Erhitzen an der Luft verglimmt sie wie Zunder unter Ausstofsung von schwefliger Säure und Schwefelsäure und unter Hinterlassung von reinem schwammigen Platin. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird sie unter Bildung von Schwefelwasserstoff leicht reducirt. Sie wird weder von kochender Salzsäure noch von kochender Salpetersäure angegriffen und selbst Königswasser wirkt nur träge zersetzend darauf ein.

Wird das Kaliumplatin-Sulfoplatinat im Strome von trocknem Wasserstoffgas bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, so entwickelt sich, ohne dafs Wasserbildung stattfindet, reichlich Schwefelwasserstoff und zwar werden der Verbindung unter diesen Umständen $\frac{2}{3}$ ihres Schwefelgehaltes entzogen.

1) 0,826 Grm. verloren 0,101 Grm. = 12,22 *Proc. Schwefel.*
2) 0,825 Grm. verloren 0,100 Grm. = 12,13 *Proc. Schwefel.* Der bei diesem Versuch entwickelte Schwefelwasserstoff, in eine ammoniakalische Lösung von rei-

nem Kupfernitrat geleitet, gab eine Menge Schwefelkupfer, aus der nach der Oxydation 0,720 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 11,97 *Proc. Schwefel*, erhalten wurden, was sehr nahe mit dem direct gefundenen Verlust an Schwefel übereinstimmt.

Da die ursprüngliche Verbindung 18,11 Proc. Schwefel enthält, so repräsentirt der stattgehabte Verlust nahezu $\frac{2}{3}$ der Gesammtmenge.

Es scheiden also von den 6 Atomen Schwefel, die die Verbindung enthält, unter der Einwirkung des Wasserstoffs 4 Atome aus. Da von den zurückbleibenden 2 Atomen das eine unbezweifelt dem Schwefelkalium angehört, so mufs das zweite mit einem Atom Platin zu Einfach-Schwefelplatin verbunden seyn. Die Reaction verläuft folglich im Sinne der Zeichen

$$K_2S,\ PtS,\ PtS,\ PtS\,|\,PtS_2 + 8H = 4H_2S + \underbrace{K_2S,\ PtS + 3Pt}_{\text{Rückstand}}$$

Der Rückstand ist demnach ein Gemenge von metallischem Platin und einem Sulfosalz: Schwefelkalium-Einfach-schwefelplatin [1]).

Derselbe besitzt eine graubraune Farbe, giebt an kaltes Wasser wenig Lösliches ab, ertheilt demselben aber unter schwacher Gelbfärbung eine deutlich alkalische Reaction. Bei der Behandlung mit siedendem Wasser bildet sich — ohne Zweifel durch Vermittlung des atmosphärischen Sauerstoffs — etwas Kaliumsulfoplatinat, das sich mit brauner Farbe löst. — Verdünnte Salzsäure entzieht dem Rückstand mit Leichtigkeit den ganzen Gehalt an Kalium, wobei nur ein schwaches Auftreten von Schwefelwasserstoff stattfindet.

1) Das dieses Sulfosalz sich beim Erhitzen im Wasserstoffstrome beständig zeigt bei einer Temperatur, bei der das Einfach-Schwefelplatin für sich bestimmt reducirt werden würde, hat nichts Ueberraschendes, wenn man sich erinnert, dafs manche Sulfosalze der Alkalien unter ähnlichen Bedingungen einen nicht minder hohen Grad von Beständigkeit zeigen. Nach der Beobachtung von H. Rose verliert das Schlippe'sche Salz beim starken Erhitzen im Wasserstoffstrome nur sein Krystallwasser, bleibt aber übrigens unzersetzt, während doch das Fünffach-Schwefelantimon, für sich im Wasserstoffstrome erhitzt, ziemlich leicht reducirt wird.

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dafs hierbei aus K_2S, PtS zunächst H_2S, PtS entsteht, welches sich unter Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff in Wasser und Zweifach-Schwefelplatin umsetzt. Der hinterbleibende Rest enthält in der That, nachdem er an der Luft getrocknet worden ist, auf 2 At. Platin nahezu 1 At. Schwefel und er ist demnach wohl wesentlich ein Gemenge von metallischem Platin und Zweifach-Schwefelplatin.

11. Natriumplatin-Sulfoplatinat.

Es ist mir trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, eine Methode zu finden, nach der diese Verbindung für sich allein und ohne Weiteres im reinen Zustande dargestellt werden könnte; ich habe sie aber häufig als Nebenproduct bei der Darstellung des weiter unten (unter 14) beschriebenen Dinatriumplatin-Sulfoplatinats erhalten und zwar in einer für den Zweck der Analyse und näheren Untersuchung mehr als genügenden Menge.

Beim Zusammenschmelzen eines Gemenges von 1 Th. Platinschwamm, 2 Th. trockner Soda und 2 Th. Schwefel (in einem nicht zu geräumigen Porcellantiegel über den Gebläselampe) erhält man eine Masse, die, nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, theils lange, licht kupferrothe Nadeln (Dinatriumplatin-Sulfoplatinat), theils ein blaugraues körniges Krystallpulver hinterläfst. Das letztere ist Natriumplatin Sulfoplatinat. Da dasselbe weit dichter und schwerer ist als die rothen Nadeln, so kann es von diesen durch sorgfältiges Schlämmen vollständig getrennt werden.

Auch wenn man 1 Th. Platin, 6 Th. trockner Soda und 6 Th. Schwefel — (Verhältnisse, die sich für die Darstellung des Dinatriumplatin-Sulfoplatinats als die günstigsten erwiesen haben) — zusammenschmilzt, so findet man bisweilen, nicht immer, und zwar besonders in der Bodenschicht der Schmelze, eine geringe Menge jenes blaugrauen Krystallpulvers.

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen haben Folgendes ergeben:

1) 0,373 Grm. (bei 120° getrocknet) gaben nach dem Rösten und Ausziehen des Röstproductes mit verdünnter Salzsäure einen Rückstand von 0,288 Grm. Platin.
2) 0,886 Grm. (einer anderen Bereitung), gleichfalls durch Rösten zersetzt, gaben 0,678 Grm. Platin und 0,120 Grm. schwefelsaures Natrium.
3) 0,276 Grm. (derselben Bereitung), durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,380 Grm. schwefelsaures Baryum.

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$Na_2S, \overset{\prime\prime}{Pt}S, \overset{\prime\prime}{Pt}S, \overset{\prime\prime}{Pt}S \{ \overset{IV}{Pt}S_2$$

wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

		Berechnet:	Gefunden:		
			I.	II.	III.
2 Na =	46,0	4,47 Proc.	—	4,38	—
4 Pt =	789,6	76,85 »	77,2	76,52	—
6 S =	192	18,68 »	—	—	18,91
	1027,6	100,00.			

Diese Verbindung steht hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens der im vorigen Abschnitt beschriebenen Kaliumverbindung so nahe, dafs wenig Besonderes darüber zu sagen ist.

Sie bildet ein vollkommen gleichmäfsiges Krystallpulver, dessen Farbe zwischen blaugrau und röthlich bleigrau steht. In Masse gesehen, erscheint sie etwas heller als die Kaliumverbindung. Die Form der Kryställchen, die ungewöhnlich scharf ausgebildet zu seyn pflegen, ist eine sechsseitige Tafel. Sie besitzen lebhaften Metallglanz und erfahren bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft keine Veränderung. Ihr spec. Gewicht ist = 6,27 (bei 15° C.).

Ihr Verhalten beim Erhitzen an der Luft, sowie das gegen Salzsäure und Wasserstoff ist ganz entsprechend dem der Kalium-Verbindung.

Diese beiden unter 10 und 11 besprochenen Verbindungen zeigen hinsichtlich ihrer Form, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens eine so unverkennbare Aehnlichkeit mit den beiden Platin-Verbindungen, die ich im diefsjährigen Januarhefte dieser Annalen (Bd. 136, S. 105) beschrieben habe, dafs die Vermuthung, diese und jene Stoffe möchten durch das Band einer gleichartigen Constitution miteinander verknüpft seyn, nicht von der Hand zu weisen war.

Das an den beiden früher beschriebenen Verbindungen beobachtete Verhalten hatte mich dazu geführt, einen geringen Sauerstoffgehalt in denselben als wesentlich zu ihrer Constitution gehörig anzunehmen. Dieselben gaben nämlich, wenn sie nach längerem Verweilen im Luftbade der Wirkung des trocknen salzsauren Gases ausgesetzt wurden, stets etwas Wasser. Diefs Verhalten im Verein mit dem Umstande, dafs sie an verdünnte Säuren mit Leichtigkeit ihren ganzen Kalium- (resp. Natrium-)Gehalt abgaben, ohne dafs die geringste Schwefelwasserstoff-Entwickelung stattfand, liefs mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein eines complicirten Oxysulfosalzes schliefsen, und die Annahme eines solchen schien sich auch mit dem sonstigen Verhalten der Verbindungen nicht im Widerspruch zu befinden.

Ich habe jetzt bei wiederholter Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen die Ueberzeugung gewonnen, dafs dieselben im völlig reinen und unveränderten Zustande Sauerstoff als wesentlichen Bestandtheil nicht enthalten, dafs sie vielmehr mit den unter 6 und 7 beschriebenen Kupfersowie mit den unter 10 und 11 beschriebenen Platin-Verbindungen einer und derselben Reihe angehören. Demnach mufs die früher für dieselben vorgeschlagene Benennung eine Aenderung erfahren: sie müssen als *Kalium-* und *Natriumplatin-Sulfostannat* bezeichnet werden.

12. Kaliumplatin-Sulfostannat.

Man erhält diese Verbindung am Sichersten im reinen Zustande, wenn man ein inniges Gemenge von 2 Th. Platinschwamm, 1 Th Zinnsulfid, 3 Th. kohlensaurem Kalium

und 3 Th. Schwefel über der Gebläselampe zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze bis zur Erschöpfung mit Wasser behandelt. Das Kaliumplatin-Sulfostannat hinterbleibt in der Form eines grobkörnigen, dunkel cochenillerothen Krystallpulvers. Die Ausbeute beträgt so viel, dafs darin etwa 75 Proc. des angewandten Platins enthalten sind. Der Rest des Platins geht als Kaliumsulfoplatinat in die wäfsrige Lösung über.

Ich habe diese Verbindung früher durch Zusammenschmelzen von zinnsaurem Zinnoxydul-Platinoxydul (worin etwa 30 Proc. Platin), Pottasche und Schwefel im Verhältnifs von $1 : 1\frac{1}{2} : 2$ dargestellt. Mit dem so bereiteten Präparate, das ein feines Krystallpulver darstellt, sind die mitgetheilten Analysen ausgeführt worden.

Ich habe jetzt gefunden, dafs dieses zarte Krystallpulver wenn es behufs des Trocknens längere Zeit bei Luftzutritt auf 100° erhitzt wird, allmählich Sauerstoff aufnimmt, — ohne Zweifel wohl durch Vermittlung des Kaliums, da es nach dem Erhitzen mit Wasser einen alkalisch reagirenden Auszug giebt. — Aufserdem hat sich gezeigt, dafs dasselbe bei der Temperatur, bei der es getrocknet wurde (100 bis 110°), mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit eine kleine Menge Wasser zurückhält. Aus diesen Umständen, die mir früher entgangen sind, erklärt es sich, dafs beim Erhitzen des getrockneten Präparates im salzsauren Gas eine kleine Menge Wasser auftrat. Trocknet man die Substanz, namentlich die aus reinem Platin bereitete, die ein etwas gröberes Krystallpulver darstellt, im Vacuum über Schwefelsäure, so zeigt sich beim Erhitzen derselben in Chlorwasserstoffgas keine oder doch nur eine so geringe Wasserbildung, dafs die Annahme, es gehöre Sauerstoff zu den wesentlichen Bestandtheilen der Verbindung, nicht mehr haltbar erscheint.

Da ich, abgesehen hiervon, an der Richtigkeit meiner früheren Analysen zu zweifeln durchaus keinen Grund habe, so erfährt selbstverständlich das aus denselben abgeleitete Atomverhältnifs zwischen den wesentlichen Bestandtheilen

der Verbindung keine Aenderung. Dasselbe ist also, wie es schon früher angegeben wurde, folgendes:

K		Pt		Sn		S
2	:	3	:	1	:	6.

Da nun die Verbindung hinsichtlich ihrer Form und ihres Verhaltens mit der unter 10 beschriebenen Platin-Verbindung eine überraschende Aehnlichkeit zeigt, so darf auch für sie gewifs mit Recht auf eine analoge Constitution geschlossen werden. Diese findet ihren Ausdruck in der Formel:

$$K_2S, \overset{II}{Pt}S, \overset{II}{Pt}S, \overset{II}{Pt}S \left\{ \overset{IV}{Sn}S_2. \right.$$

Wie man sieht, zeigt dieselbe mit der für das Kaliumplatin-Sulfoplatinat aufgestellten eine vollständige Congruenz, nur dafs das vierwerthige Platin durch vierwerthiges Zinn vertreten ist.

Der vorstehenden Formel entsprechen folgende Zahlen:

		Berechnet:	Mittel der früheren Analysen, den als O angegebenen Werth ab- und aufs Ganze verrechnet
2K	= 78,26	7,98 Proc.	7,90
3Pt	= 592,20	60,40 »	60,55
Sn	= 118,00	12,03 »	12,07
6S	= 192,00	19,58 »	19,71
	980,46	100,00	100,23.

Die Eigenschaften der Verbindung sind die früher angegebenen. Sie bildet ein dunkel cochenillerothes, aus kleinen, lebhaft glänzenden, mit dunkel granatrother Farbe durchscheinenden, sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver. Die Kryställchen sind allem Anschein nach mit denen des Kaliumplatin-Sulfoplatinats isomorph [1]).

Auch das Verhalten der Verbindung ist genau so, wie ich es früher angegeben habe, dasselbe erheischt aber, wie es die geänderte Anschauung von der Constitution der Verbindung mit sich bringt, eine von der früher versuchten etwas abweichende Interpretation.

1) Auch im Pinksalz und im Platinsalmiak fungiren bekanntlich vierwerthiges Zinn und vierwerthiges Platin in isomorpher Vertretung.

Die Verbindung giebt bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure leicht ihren ganzen Kaliumgehalt ab, ohne dafs die geringste Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindet. Der Gewichtsverlust, den sie dabei erfährt, entspricht sehr nahe ihrem Kaliumgehalte. Nach Analogie der am Kaliumplatin-Sulfoplatinat beobachteten Erscheinungen (s. oben S. 607) dürfte diefs Verhalten im Sinne der folgenden Zeichen zu erklären seyn:

$$K_2S,\ 3PtS\{SnS_2 + 2HCl = 2KCl + H_2S,\ 3PtS\{SnS_2$$

und

$$H_2S,\ 3PtS\{SnS_2 + O = H_2O + 2PtS\{PtS_2,\ SnS_2.$$

Es tritt also allem Anschein nach zunächst unter Bildung von Chlorkalium anstatt des Kaliums Wasserstoff in die Verbindung; die Wasserstoff-Verbindung aber erliegt schnell der Action des atmosphärischen Sauerstoffs: es entsteht Wasser, während der Schwefel vom Wasserstoff auf ein Atom Einfach-Schwefelplatin übertragen wird. So resultirt schliefslich eine Verbindung, die den ganzen Platin-, Zinn- und Schwefelgehalt der ursprünglichen Substanz enthält. Dieselbe ist, wie ich schon früher bemerkt habe, ausgezeichnet durch einen hohen Grad von Widerstandsfähigkeit selbst gegen starke Säuren und sie kann gemäfs der Formel

$$2\ddot{P}tS\left\{\begin{matrix}\overset{IV}{Pt}S_2\\ \overset{IV}{Sn}S_2\end{matrix}\right.$$

betrachtet werden als Platinsulfoplatinat, worin die Hälfte des vierwerthigen Platins durch Zinn vertreten ist.

Wie früher gleichfalls schon angegeben wurde, verliert das Kaliumplatin-Sulfostannat, wenn es im Wasserstoffstrome bis zur dunklen Rothgluth erhitzt wird, $\frac{3}{4}$ seines Schwefelgehaltes, d. h. 4 Atome. Von den zwei zurückgehaltenen Schwefelatomen ist das eine ohne Zweifel an Kalium gebunden zu denken; für das zweite kann es zweifelhaft erscheinen, ob es an Zinn oder an Platin gebunden im Reductions-Rückstande enthalten ist. Da dieser Rückstand mit heifsem

Wasser einen dünnen, bräunlichgelben Auszug von alkalischer Reaction giebt, aus dem durch Salzsäure schwarzbraune Flocken von Schwefelplatin gefällt werden und da derselbe beim Uebergiefsen mit verdünnter Salzsäure unter Abgabe des Kaliums nur eine sehr geringe Menge von Schwefelwasserstoff entwickelt, so bin ich geneigt zu glauben, dafs die Wirkung des Wasserstoffs auf das Kaliumplatin-Sulfostannat analog derjenigen verläuft, die es auf die entsprechende Platin-Verbindung ausübt (s. oben S. 609) und dafs dieselbe ausdrückbar ist durch die Zeichen:

$$K_2S,\ PtS,\ PtS,\ PtS\ \}\ SnS_2 + 8H = 4H_2S + K_2S,\ PtS + 2Pt + Sn\ ^1).$$

Ist dem so, so läfst sich mit einiger Wahrscheinlichkeit weiter schliefsen, dafs die Salzsäure bei gleichzeitiger Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs das im Reductions-Rückstande enthaltene Sulfosalz im Sinne der folgenden Zeichen zersetzt.

$$K_2S,\ PtS + 2HCl + O = 2KCl + H_2O + PtS_2.$$

Der schliefslich bleibende Rest wäre demnach ein Gemenge von 1 At. Zweifach-Schwefelplatin, 2 At. Platin und 1 At. Zinn. Derselbe enthält in der That auf 3 At. Platin und 1 At. Zinn nahezu 2 At. Schwefel und wird, wie schon früher angegeben, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome leicht zu einem Gemenge von Platin und Zinn reducirt.

13. Natriumplatin-Sulfostannat.

Der sicherste Weg zur Darstellung dieser Verbindung besteht darin, dafs man ein inniges Gemenge von 1 Th. Platinschwamm, $\frac{1}{2}$ Th. Zinnsulfid, 3 Th. reiner Pottasche, 1 Th. reiner Soda und 3 Th. Schwefel zusammenschmilzt. Schon früher habe ich ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, dafs man diese Verbindung beim Zusammenschmelzen von Platin und Zinnsulfid mit Soda und Schwefel allein

1) Das Schwefelzinn wird nach Elsner (Journ. f. prakt. Chemie Bd. 17, S. 233) bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs in der Hitze vollständig reducirt.

nicht erhält, dafs vielmehr für ihre Bildung das Vorhandenseyn einer verhältnifsmäfsig geringen Menge von Soda neben viel Pottasche in der Schmelze die nothwendige Bedingung ist.

Ich habe diese Verbindung zuerst durch Zusammenschmelzen von zinnsaurem Platinoxydul-Natron (50 Proc. Platin und 6 Proc. Natrium enthaltend) mit Pottasche und Schwefel im Verhältnifs an 2 : 3 : 3 als ein feines Krystallpulver erhalten. Da sich dieselbe, so bereitet, der auf ähnliche Weise dargestellten Kalium-Verbindung ganz gleich verhielt, so wurde auch für sie auf einen geringen Sauerstoffgehalt geschlossen. Ich halte mich jetzt aus denselben Gründen, die ich im vorigen Abschnitt betreffs der Kalium-Verbindung dargelegt habe, nicht mehr für berechtigt, Sauerstoff als einen wesentlichen Bestandtheil derselben anzusprechen.

Die früher mitgetheilten Analysen hatten für Natrium, Zinn, Platin und Schwefel das folgende relative Atomverhältnifs ergeben:

Na	Pt	Sn	S
2	3	1	6.

Da nun diese Verbindung der unter 12 beschriebenen Kalium-Verbindung unbestritten analog zusammengesetzt ist, so mufs ihre Formel diese seyn:

$$Na_2S,\ PtS,\ PtS,\ PtS\ |\ SnS_2$$

		Berechnet:	Mittel der früheren Analysen, den als O angegebenen Werth ab- und aufs Ganze verrechnet:
2 Na =	46,0	4,85 Proc.	4,82
3 Pt =	592,2	62,45 »	62,54
Sn =	118,0	12,44 »	12,24
6 S =	192,0	20,26 »	20,02
	948,2	100,0	99,62.

Die Verbindung steht demnach der unter 11 beschriebenen Natrium-Verbindung als Analogon zur Seite.

Ihre Eigenschaften sind die früher angegebenen. Ihr Verhalten ist dem der entsprechenden Kalium-Verbindung

so ähnlich, dafs darüber nichts Besonderes angeführt zu werden braucht.

14. Dinatriumplatin-Sulfoplatinat.

Diese interessante Verbindung ist, wie es scheint, schon früher beobachtet, aber nicht näher untersucht worden. Nach einer Angabe von Persoz [1]) werden, wenn man 1 Th. Platinerz mit 2 Th. trockner Soda und 3 Th. Schwefel bis zum anfangenden Weifsglühen zusammenschmilzt und die erkaltete Masse mit Wasser auszieht, als Rückstand lange morgenrothe Nadeln erhalten. Persoz hat diese ohne indefs eine Analyse mitzutheilen, für Schwefelplatin angesprochen. Es ist mir im hohen Maafse wahrscheinlich, dafs er die im Folgenden beschriebene Verbindung unter Händen gehabt hat.

Schmilzt man ein inniges Gemenge von 1 Th. Platinschwamm, 6 Th. trockner Soda und 6 Th. Schwefel im Porzellantiegel über der Gebläselampe zusammen und hält man die Masse 6 bis 8 Minuten lang bei heller Rothgluth im Flufs, so resultirt eine Schmelze, die sich nach dem Erkalten von zahllosen, dünnen, hellkupferrothen Krystallnadeln vollkommen erfüllt zeigt. Bei der Behandlung dieser Schmelze mit kaltem Wasser, wobei Natriumpolysulfuret und etwas Platin (letzteres als Natriumsulfoplatinat) sich mit gelber Farbe lösen, bleiben jene rothen Krystalle ungelöst, doch können dieselben, weil sie unter atmosphärischen Einflüssen höchst veränderlich sind, nicht unzersetzt im trocknen Zustande erhalten werden. So lange sie sich unter der bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser entstehenden Schwefelnatrium-haltigen Lauge befinden und gegen den Zutritt der Luft geschützt sind, erfahren sie keine oder doch nur eine sehr geringe Veränderung; sobald sie aber mit lufthaltigem Wasser bei Luftzutritt gewaschen werden, färben sie sich, ohne ihre Gestalt zu ändern, schnell braun und sie nehmen, wenn sie an der Luft getrocknet werden, allmählich eine dunkelschwarzbraune, endlich eine fast

1) *Ann. Chim. Phys. t.* 55, *p* 215.

schwarze Farbe an. Selbst wenn man dieselben schnell mit luftfreiem Wasser wäscht und sofort ins Vacuum überträgt, läfst sich, dafs sie eine partielle Zersetzung erfahren, nur schwierig vermeiden.

Während dieser Veränderung, die die rothen Krystalle unter Lufteinflufs erfahren, findet ein Auftreten von Schwefelwasserstoff nicht statt; dagegen bildet sich eine reichliche Menge von kohlensaurem Natron, das in dem wäfsrigen Auszuge der schwarzbraun gewordenen Masse leicht nachgewiesen werden kann. Schwefelsäure und unterschweflige Säure entstehen hierbei zunächst nicht; nur wenn die dunkel gewordene Krystallmasse längere Zeit im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt oder wenn sie bei Luftzutritt erwärmt wird, läfst sich im wäfsrigen Auszuge etwas Schwefelsäure nachweisen. Es beruht also die Braunfärbung, die die Anfangs rothen Krystalle erfahren, auf einer Zersetzung, die durch gleichzeitige Aufnahme von Sauerstoff und Kohlensäure aus der Luft vermittelt ist.

Da es unter diesen Umständen nicht möglich war, die reine und trockne Substanz zur Analyse zu bringen, so mufste man sich zunächst darauf beschränken, das relative Atomverhältnifs ihrer Bestandtheile, des Natriums, Platins und Schwefels, zu ermitteln. Zu diesem Zwecke sind die folgenden Bestimmungen ausgeführt worden.

1) Eine ungewogene Menge der rothen Krystalle, die bei möglichst abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser gewaschen waren, gab nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure, wobei sämmtliches Natrium ausgezogen wird, aus der Lösung 0,112 Grm. schwefelsaures Natrium (= 0,0363 Grm. Na) und durch Rösten des getrockneten Rückstandes 0,224 Grm. Platin.
2) Eine ungewogene Menge derselben Substanz, an der Luft braun geworden und eingetrocknet, gab durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zeretzt, 0,286 Grm. Platin und 0,681 Grm. schwefelsaures Baryum.
3) Eine ungewogene Menge (einer anderen Bereitung) gab 0,192 Grm. schwefelsaures Natrium (= 0,062 Grm. Na) und 0,396 Grm. Platin.

4) Eine ungewogene Menge (einer besonderen Bereitung), mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, gab aus der Lösung 0,135 Grm. schwefelsaures Natrium (= 0,0437 Grm. Na). Der Rückstand, worin alles Platin und sämmtlicher Schwefel enthalten war, wog nach dem Trocknen bei 120° C. 0,357 Grm. Derselbe verlor beim Glühen 0,088 Grm. Schwefel und hinterliefs 0,269 Grm. Platin.

Hieraus folgt das relative Atomverhältnifs:

	Na		Pt		S
1)	4	:	2,88		—
3)	—		3	:	6,04
3)	4	:	2,98		—
4)	4	:	2,97	:	5,99
In runden Zahlen also =	4	:	3	:	6.

Demnach ist der wahrscheinlichste formularische Ausdruck für die Zusammensetzung der fraglichen Substanz dieser:

$$Na_2S,\ Na_2S,\ \ddot{P}tS,\ \ddot{P}tS \mid \overset{IV}{P}tS_2$$

und darnach erscheint sie als das Analogon der unter 7 (s. S. 315 dieses Bandes) beschriebenen Kupferverbindung.

Ihre Zusammensetzung würde ausgedrückt seyn durch die folgenden Zahlen:

4 Na =	92,0	10,50 Proc.
3 Pt =	592,2	67,58 »
6 S =	192,0	21,92 »
	876,2	100,00.

Ueber die Eigenschaften derselben läfst sich bei ihrer grofsen Geneigtheit zur Zersetzung nur wenig sagen. Sie bildet, frisch bereitet und möglichst schnell bei abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, dünne, glänzende lichtkupferrothe Nadeln, deren Form dem 2- und 1gliedrigen System anzugehören scheint.

Mit heifsem Wasser übergossen und schnell damit zum Sieden erhitzt, giebt sie eine tief rothbraune Lösung unter Hinterlassung eines dunkelrothen Krystallpulvers, das sich

an der Luft braun färbt und nach dem Trocknen annähernd die Zusammensetzung des Zweifach-Schwefelplatins besitzt. Aus der alkalisch reagirenden Lösung, die wie es scheint, neben einem Sulfosalz ein Oxysulfosalz enthält, wird beim Uebersättigen mit Salzsäure unter schwacher Schwefelwasserstoff-Entwickelung schwarzes Schwefelplatin gefällt. Bei einem Versuch betrug die in Lösung gegangene Menge Platin nahezu $\frac{2}{3}$, die im Rückstande enthaltene Menge $\frac{1}{3}$ vom ganzen Platingehalt der ursprünglichen Verbindung.

Wie oben bereits erwähnt wurde, nehmen die rothen Krystalle an der Luft schnell eine schwarzbraune Farbe an und liefern dann bei der Behandlung mit Wasser einen Auszug, der kohlensaures Natrium enthält. Allmählich, wenn auch langsam, tritt der ganze Natriumgehalt der Verbindung unter diese Form und kann mit Wasser ausgezogen werden. Da hierbei nicht die geringste Entwickelung von Schwefelwasserstoff stattfindet und da dem mit Wasser erschöpften getrockneten Rückstande durch Schwefelkohlenstoff kein freier Schwefel entzogen wird, so ist klar, dafs der Schwefel vom Schwefelnatrium, während dieses sich in Natron verwandelt, auf das Platin übergeht und dafs folglich der Rückstand die Zusammensetzung des *Zweifach-Schwefelplatins* haben mufs.

Ein solcher Rückstand, der zuletzt noch, um jede Spur etwa zurückgehaltenen Natriums wegzunehmen, mit etwas salzsaurem Wasser behandelt worden war, ergab bei der Analyse Folgendes:

0,335 Grm. (unter Kohlensäure scharf getrocknet) verloren beim Rösten an der Luft 0,083 Grm. Schwefel und hinterliefsen 0,252 Grm. Platin von schwammiger Beschaffenheit.

Der Formel des *Zweifach-Schwefelplatins* entsprechen folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
$Pt = 197{,}4$	75,52 Proc.	75,25
$S_2 = 64$	24,48 »	24,75
261,4	100,00.	

Die Zersetzung, die die Verbindung an der Luft erleidet, verläuft also im Sinne der folgenden Zeichen:

$$2Na_2S, 2PtS\,|\,PtS_2 + O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + 3PtS_2.$$

Wird das frisch bereitete und unter Wasser ausgewaschene Dinatriumplatin-Sulfoplatinat schnell mit stark verdünnter Salzsäure übergossen, so tritt sofort dessen ganzer Natriumgehalt als Chlornatrium in Lösung, während die rothen Krystalle eine rothbraune Farbe annehmen, die sie, so lange sie unter der Flüssigkeit verweilen, auch beibehalten. Entwickelung von Schwefelwasserstoff findet hierbei, wenn sonst die Krystalle vor dem Zusatz der Salzsäure vollkommen ausgewaschen waren, nicht statt. Die Zersetzung kann demnach kaum anders verlaufen als im Sinne der Zeichen:

$$2Na_2S, 2PtS\,|\,PtS_2 + 4HCl = 4NaCl + 2H_2S, 2PtS\,|\,PtS_2.$$

Es entsteht also allem Anschein nach zunächst die der Natrium-Verbindung entsprechende Wasserstoff-Verbindung. Diese letztere aber besitzt einen äufserst geringen Grad von Beständigkeit: sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, schwärzt sie sich, indem der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und zugleich der Schwefel vom Wasserstoff auf das Einfach-Schwefelplatin übertragen wird [1]).

$$H_2S, H_2S, PtS, PtS\,|\,PtS_2 + O_2 = 2H_2O + 3PtS_2.$$

Der Rückstand, der nach dem Trocknen ein Aggregat dunkelstahlgrauer Nadeln von der Gestalt der ursprünglichen Natrium-Verbindung darstellt, besitzt in der That die Zusammensetzung des *Zweifach-Schwefelplatins*. Er giebt an Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel ab und ist auch, wenn das Trocknen bei gelinder Wasserbadwärme stattfand, frei von Schwefelsäure: wurde er dagegen im feuchten Zustande einer Temperatur von 100 bis 120° ausgesetzt, so giebt er in Folge der Bildung von Schwefelsäure mit Wasser einen

1) Dieses Verhalten ist ganz analog demjenigen, welches unter ähnlichen Bedingungen das Kaliumplatin-Sulfoplatinat zeigt. (S. oben S. 607).

sauer reagirenden Auszug, [redacted] dem Chlorbaryum eine weifse Trübung bewirkt [1]).

Ein solcher Rückstand, der durch vorsichtiges Erhitzen unter Kohlensäure vollkommen getrocknet war, zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

0,325 Grm., mit Kali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,245 Grm. Platin und 0,581 Grm. schwefelsaures Baryum

	Berechnet nach PtS_2:	Gefunden:
Pt	75,52 Proc.	75,38
S	24,48 »	24,55
	100,00.	

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dafs das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat an der Luft, d. h. unter der Einwirkung von Kohlensäure und Sauerstoff im Grunde dieselbe Zersetzung erfährt wie unter dem Einflusse von Salzsäure und atmosphärischem Sauerstoff und dafs in beiden Fällen das Endproduct der Reaction *Zweifach-Schwefelplatin* ist.

Das bei diesen Reactionen erhaltene *Zweifach-Schwefelplatin* bildet ein lockeres Aggregat dunkelstahlgrauer, nadel- und säulenförmiger Krystalle, die noch deutlich die Form der ursprünglichen Natrium-Verbindung erkennen lassen und die unter dem Mikroskop ein vollkommen gleichmäfsiges Ansehen gewähren. Ihr specifisches Gewicht habe ich = 5,27 bestimmt. Die Verbindung wird von einfachen Säuren nicht, von Königswasser nur träge angegriffen. An der Luft erhitzt, verglimmt sie wie Zunder, schweflige Säure und Schwefelsäure ausstofsend und reines Platin von schwammiger Beschaffenheit hinterlassend.

Wennschon nach dem hier Mitgetheilten kaum noch begründete Zweifel darüber bestehen konnten, dafs der rothen Natrium-Verbindung der formularische Ausdruck

$$Na_2S,\ Na_2S,\ PtS,\ PtS\ |\ PtS_2$$

zukomme, so war es doch, da sich dieselbe im trocknen

1) Schon Döbereiner und Berzelius haben beobachtet, dafs feuchtes Zweifach-Schwefelplatin an der Luft durch Bildung von Schwefelsäure allmählich sauer wird.

Zustande für die Analyse unzugänglich erwiesen hatte, wünschenswerth, fernere Anhaltspunkte für die Richtigkeit der vorstehenden Formel zu gewinnen.

Solche Anhaltspunkte bietet nun, wie sogleich gezeigt werden soll, das Verhalten der rothen Natrium-Verbindung gegen verschiedene Metalllösungen.

15. Silberplatin-Sulfoplatinat.

Versetzt man frisch bereitetes Dinatriumplatin-Sulfoplatinat, nachdem es unter Abhaltung der Luft und möglichst schnell mit luftfreiem Wasser ausgewaschen ist, unter Wasser mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silber, so findet sofort Einwirkung statt: die hellkupferrothen Krystalle färben sich, unter Beibehaltung ihrer Gestalt, schnell durch den ganzen Körper grau, wobei die Masse schwammartig aufgelockert wird. Um der Beendigung der Reaction sicher zu seyn, mufs man die Silberlösung in nicht zu geringem Ueberschufs zusetzen, d. h. so lange, bis die über der grauen Krystallmasse stehende Flüssigkeit kurze Zeit nach dem letzten Silberzusatz noch deutlich auf Silber reagirt.

Darauf filtrirt man und wäscht die Krystallmasse vollständig mit Wasser aus. Das Filtrat enthält, abgesehen von dem angewandten Ueberschufs an Silbersalz, nichts als salpetersaures Natrium.

Die ganze Reaction verläuft mit überraschender Präcision und Glätte und sie vollendet sich in wenigen Minuten. Der Verlauf derselben findet seinen Ausdruck in dem folgenden Schema:

$$2\,Na_2S,\,2\,PtS\,|\,PtS_2 + 4\,AgNO_3 = 4\,NaNO_3 + 2\,Ag_2S,\,2\,PtS\,|\,PtS_2.$$

Bei der nach bekannten Methoden ausgeführten Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1) 0,333 Grm. gaben 0,159 Grm. Chlorsilber und 0,161 Grm. Platin.
2) 0,329 Grm., durch Schmelzen mit Kali und Salpeter zersetzt, gaben 0,369 Grm. schwefelsaures Baryum.

Aus dem nach der Behandlung der Schmelze mit heifsem Wasser bleibenden Rückstande wurden erhalten 0,156 Grm. Chlorsilber und 0,159 Grm. Platin.

Diese Zahlen befinden sich mit der Formel

$$Ag_2 S, Ag_2 S, Pt S, Pt S ; Pt_2$$

in genügender Uebereinstimmung.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
4 Ag = 432,0	35,52 Proc.	35,79	35,56
3 Pt = 592,2	48,96 »	48,35	48,33
6 S = 192,0	15,79 »	—	15,41
1216,2	100,00.		

Diese Silber-Verbindung bildet ein lockeres wolliges Aggregat aschgrauer, dünnsäulenförmiger Krystalle, die noch deutlich die Gestalt der Natrium-Verbindung, aus der sie entstanden sind, besitzen und die als wahre Pseudomorphosen nach dieser zu betrachten sind. Sie zeigen einen nur schwachen Glanz und erfahren an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung.

Beim Erhitzen unter Luftabschlufs geben sie reichlich Schwefel ab unter Hinterlassung eines Gemenges von Silber und Platin. Auch wenn sie an der Luft heftig geglüht werden, hinterbleibt schliefslich ein Gemenge von Silber und Platin. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome werden sie gleichfalls vollständig reducirt.

Von Salzsäure wird die Verbindung nicht angegriffen. Salpetersäure entzieht ihr beim Erwärmen das Silber, ein Gemenge von Schwefel und Schwefelplatin hinterlassend. Königswasser greift sie unter Bildung von Chlorsilber und Lösung von etwas Platin ziemlich kräftig an, doch widersteht ein Theil des Schwefelplatins hartnäckig der Einwirkung.

Insofern die im Vorstehenden beschriebene Silber-Verbindung nachweislich durch einen ganz einfachen Austausch des Natriums gegen Silber aus der rothen Natrium-Verbindung hervorgeht, wird für beide auf eine analoge Consti-

tution mit Recht geschlossen werden dürfen. Da aber die für die Silber-Verbindung aufgestellte Formel unbezweifelt richtig ist, so darf auch die Zulässigkeit des der Natrium-Verbindung ertheilten formularischen Ausdrucks als erwiesen betrachtet werden.

16. Thalliumplatin-Sulfoplatinat.

Nicht minder leicht als durch Silber kann das Natrium in dem Dinatriumplatin-Sulfoplatinat durch Thallium ersetzt werden.

Man braucht nur die durch schnelles Auswaschen gereinigte Natrium-Verbindung mit einer im Ueberschufs anzuwendenden, verdünnten Auflösung von Thalliumsulfat zu versetzen, um die kupferrothen Krystallnadeln sich sofort in schwarzgraue verwandeln zu sehen. Diese sind die entsprechende Thallium-Verbindung.

Es ist zur Beschleunigung der Reaction rathsam, durch fleifsiges Umrühren die Krystalle mit der überstehenden Flüssigkeit in möglichst vielseitige Berührung zu bringen. Diese Flüssigkeit mufs auch, nachdem die Krystalle gleichmäfsig schwarzgrau geworden sind, noch Thalliumsalz enthalten, was in einer kleinen Probe derselben durch Zusatz von Jodkalium leicht erkannt werden kann.

Die vollkommen ausgewaschenen und scharf getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse Folgendes:

1) 0,277 Grm. wurden an der Luft geröstet, so lange noch schweflige Säure auftrat. Der zusammengesinterte Rückstand, ein Gemenge von metallischem Platin und Thalliumsulfat, wurde bis zur Erschöpfung mit heifser verdünnter Schwefelsäure behandelt und aus der filtrirten Lösung durch Jodkalium das Thallium gefällt. Das bei 80° C. getrocknete Jodthallium wog 0,225 Grm. Das bei der Behandlung des Röstproductes mit Schwefelsäure ungelöst gebliebene Platin wog 0,103 Grm.

2) 0,227 Grm. (derselben Bereitung), mit Kali und Salpeter geschmolzen, gaben 0,204 Grm. schwefelsaures Baryum.

3) 0,321 Grm. (einer anderen Bereitung) gaben 0,116 Grm. Platin und 0,262 Grm. Jodthallium.

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$Tl_2S,\ Tl_2S,\ PtS,\ PtS\,|\,PtS_2.$$

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
$4Tl = 816{,}0$	50,99	Proc.	50,07	—	50,28
$3Pt = 592{,}2$	37,02	»	37,18	—	36,14
$6S = 192{,}0$	11,99	»	—	12,33	—
1600,2	100,00.				

Die Bildung der Verbindung erfolgt also im Sinne der Zeichen:

$$Na_2S,\ Na_2S,\ PtS,\ PtS\,|\,PtS_2 + 2Tl_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + Tl_2S,\ Tl_2S,\ PtS,\ PtS\,|\,PtS_2.$$

Die Eigenschaften derselben sind folgende:

Pseudomorphosen nach Dinatriumplatin-Sulfoplatinat von stahlgrauer Farbe und mattem Glanz, bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig. Geben, an der Luft erhitzt, unter Ausgabe von schwefliger Säure und starkem Zusammensintern ein Gemenge von Thalliumsulfat und metallischem Platin. An kaltes Wasser treten sie nichts Lösliches ab, an verdünnte Salzsäure dagegen allmählich den ganzen Thalliumgehalt, ohne dafs die geringste Entwickelung von Schwefelwasserstoff stattfindet. Diefs Verhalten ist also ganz entsprechend dem am Dinatriumplatin-Sulfoplatinat unter gleichen Umständen beobachteten.

Wie durch einwerthige, so kann das Natrium im Dinatriumplatin-Sulfoplatinat auch mit Leichtigkeit durch zweiwerthige Metalle ersetzt werden. Als solche lassen sich z. B. Eisen, Mangan, Cadmium, Kupfer, Blei und Quecksilber und zwar dadurch einführen, dafs man das frisch bereitete und bei abgehaltener Luft ausgewaschene Dinatriumplatin-Sulfoplatinat mit der neutralen Lösung gewisser Salze jener Metalle im Ueberschufs versetzt und dieselbe einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur darauf wirken läfst. Die dabei entstehenden Verbindungen besitzen entweder eine

eisenschwarze oder stahlgraue oder licht bleigraue Farbe und sie bewahren sämmtlich noch die Form der ursprünglichen Natrium-Verbindung. Ich habe bisher nur einige derselben näher untersucht und behalte mir vor, in einer der folgenden Abhandlungen Specielleres darüber mitzutheilen.

Berlin, im November 1869.

(Fortsetzung in einem der nächsten Hefte.)

X. *Untersuchung über Glimmercombinationen; von E. Reusch.*

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. Juli 1869.)

1. Wenn man eine gerade Anzahl dünner Plättchen zweiaxigen Glimmers in der Art über einander legt, dafs die Hauptschnitte (Supplementarlinien) der Plättchen sich unter 90° abwechselnd kreuzen, so erhält man schon bei einer mäfsigen Zahl von Kreuzungen ein Präparat, das sich nahe wie ein einaxiger Krystall verhält. Fallen die Glimmerhauptschnitte mit den gekreuzten Polarisationsebenen zusammen, so ist die Imitation vollständig; dreht man aber das Präparat in seiner Ebene, so bleiben zwar die Farbenringe, aber die Arme des schwarzen Kreuzes hellen sich auf und nach einer Drehung um 45° bleibt nur im innersten Ring ein kurzarmiges Kreuz übrig. Nörremberg, von dem dieser Versuch stammt, wurde dazu durch die bekannten Arbeiten Senarmont's über Glimmer und Seignettesalz veranlafst. Quenstedt's Mineralogie (2. Auflage S. 239) ist meines Wissens die einzige Schrift, in der dieser Versuch erwähnt wird. Uebrigens liefert Hr. Steeg in Homburg (No. 77 seines Katalogs von 1867) diese Präparate in ausgezeichneter Schönheit.

2. In letzter Zeit habe ich neue Glimmercombinationen versucht, durch welche die Wirkung rechts oder links drehender einaxiger Krystalle nachgeahmt werden sollte. Mit

Hülfe der untenstehenden Figuren will ich vorerst eine Vorstellung von diesen Combinationen geben.

Fig. 1.

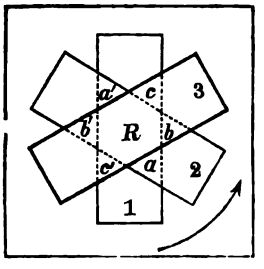
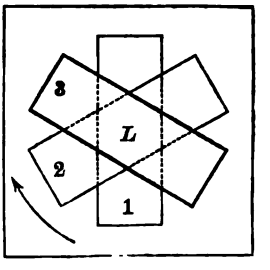


Fig. 2.



Auf zwei Glasplatten wurden Cartons geklebt, welche vorher je drei unter 60° sich schneidende rechtwinklige Ausschnitte zum Einlegen der länglichen Glimmerlamellen erhalten hatten. Die Lamellen selber stammten von einem zweiaxigen Glimmer von über 70° Axenwinkel; sie waren möglichst dünn und gleich dick, und in allen fiel die Supplementarlinie (der Hauptschnitt) mit der längeren Dimension zusammen. Angenommen man habe 48 Lamellen; die eine Hälfte wird nun verwendet um nach Fig. 1 die Lamellen in der Ordnung 1, 2, 3 *zu einer von links nach rechts ansteigenden Treppe* zu schichten; die andere Hälfte wird nach Fig. 2 zu *einer von rechts nach links aufsteigenden Treppe* geschichtet. Vor dem Auflegen einer neuen Lamelle wird auf die liegende ein Tropfen von dickflüssigem Kopalfirnifs gegeben und die neu aufgelegte Lamelle leicht angedrückt. Man erhält so zwei Präparate, deren Lamellen in dem mit *R* bezeichneten Stück (Fig. 1), für einen Beobachter, der die Treppe von der Seite ansieht, nach Rechts, in *L* (Fig. 2) nach Links ansteigen. Der Botaniker, welcher zur Bestimmung der Windungsrichtung einer Schraube sich in deren Axe stellt, wird allerdings und vielleicht mit gröfserer Consequenz das Stück *R* ein linksgewundenes, und das Stück *L* ein rechtsgewundenes nennen; im Folgenden werde ich aber an dem in der Technik und im gewöhnlichen Leben gebräuchlichen Begriff der rechten und linken Schraube festhalten.

Die Präparate *R* und *L* verhalten sich nun in der centralen regulär sechseckigen Ueberdeckung sehr nahe wie ein rechts oder linksdrehender Bergkrystall. Schon bei vier bis sechs Umgängen aus nicht übermäfsig dünnem Glimmer läfst sich beim Drehen des oberen Nicols die Drehrichtung bestimmen; im Nörremberg'schen Instrument mit grofsem Sehfeld sieht man das Ringsystem mit dem bläulichen Mittelkreuz und beim Ueberdecken beider Präparate sehr befriedigende Andeutungen der Airy'schen Spiralen.

Ganz dieselben Wirkungen erhält man mit zwei Präparaten, in welchen vier Lamellensysteme unter 45° zu einer rechten und linken Treppe geschichtet sind.

Die von mir zuerst hergestellten Präparate bestanden theils aus nicht sehr dünnen und nicht vollkommen gleich dicken Lamellen, theils war die Zahl der Umgänge eine kleine (3 bis 6): ich wandte mich daher an Hrn. Steeg und erhielt von demselben nach kurzer Zeit zwei Paare 60grädiger Präparate von überraschender Gröfse und aufserordentlicher Schönheit, welche namentlich den Farbenwechsel bei Drehung des oberen Nicols in brillanter Weise zeigen. Das eine Paar besteht aus je 30 Lamellen von $\frac{1}{8}\lambda$, das andere gar aus je 36 Lamellen von noch geringerer Dicke. Das erste Paar giebt für rothes Licht eine Drehung von 150°, was einer Quarzdicke von etwa 8^{mm} entspricht.

Zum Beweis für die grofse Sicherheit und Kunstfertigkeit, mit welcher Hr. Steeg den Glimmer zu behandeln weifs, führe ich an, dafs die 72 Lamellen des zweiten Paares, 12^{mm} breit und 30^{mm} lang, aus derselben Tafel herausgeschnitten worden sind. Aus einer dünnen Tafel ($\frac{1}{8}\lambda$), die ich der besonderen Güte des Hrn. Steeg verdanke, habe ich später Präparate mit vier Lamellensystemen unter 45° hergestellt, welche die Airy'schen Spiralen gaben, während meine ersten Präparate zwar den Farbenwechsel beim Drehen des Nicols, beim Ueberdecken aber ein confuses Bild der Ringe zeigten.

Wenn im convergirenden Licht bei gekreuzten Polarisationsebenen eine solche Glimmercombination in ihrer Ebene

gedreht wird, so bleiben wohl die Ringe, aber die Arme des schwarzen Kreuzes erfahren Aenderungen; namentlich sieht man, wie an den Enden der in die Polarisationsebenen fallenden Durchmesser des innersten Rings abwechselnd schwarze Flecken ein- und austreten. Ebenso erfährt bei parallelem Licht die Färbung kleine Wechsel beim Drehen des Nicols, jedoch mehr in der Intensität, als im Farbton.

Ich habe gefunden, dafs man einem Quarze diese Eigenschaften einer Glimmercombination dadurch ertheilen kann, dafs man über und unter demselben je eine Achtelundulationsglimmerplatte mit rechtwinklich gekreuzten Hauptschnitten einschaltet. Die Glimmercombinationen sind daher aufzufassen als elliptisch rechts und links polarisirende Medien, welche sich dem Quarz wohl um so mehr nähern, je dünner die Lamellen und je gröfser die Zahl der Umgänge.

Ebenso lassen sich die unter (1) besprochenen Modificationen des schwarzen Kreuzes der Nörremberg'schen Combination dadurch an einer zur Axe senkrecht geschnittenen Kalkspathplatte hervorbringen, dafs man dieselbe in der angegebenen Weise mit den Achtelundulationsplatten verbindet und das Ganze in seiner Ebene dreht: man hat daher in der Glimmercombination die Erscheinung, wie wenn ein einaxiger nicht drehender Krystall elliptisch polarisirt und analysirt würde.

3. Beim Schichten der Lamellen unter 60° ergeben sich gleichseitige Dreiecke auf den Seiten des centralen Sechsecks, in welchen nur zwei Lamellensysteme sich abwechselnd unter 60° kreuzen. Man überzeugt sich leicht, dafs es sich bei diesen Dreiecken, je nach ihrer Lage, um elliptische Rechts- oder Linksdrehung handelt. Diefs hat mich veranlafst, zunächst die Combination zweier Platten von beliebiger Dicke, deren Hauptschnitte einen von 90° verschiedenen Winkel bilden, zu untersuchen. Eine solche Combination giebt im Allgemeinen rechts oder links elliptisch polarisirtes Licht, d. h. es gelingt beim Drehen des oberen Nicols eine Drehrichtung zu bestimmen, aber beim Drehen der Combination in ihrer Ebene ändert sich die Intensität und wohl

auch die Nüance der Farbe. Der Versuch gelingt sowohl mit zwei beliebigen Glimmer- als Gypsplatten, oder bei Combinirung von Glimmer mit Gyps, wenn nur deren Farben keiner zu hohen Ordnung angehören.

Fig. 3.

Fig. 4.

Im Folgenden beschäftige ich mich blos mit *Glimmertafeln von gleicher Dicke.* Zwei solche Tafeln, in welchen wie früher die längere Dimension dem Hauptschnitt entspreche, können nun entweder zu einer *rechten Stufe A* (Fig. 3) oder zu einer *linken Stufe B* (Fig. 4) zusammengelegt werden. Zwei solche Stufen haben jedenfalls entgegengesetzte optische Drehung, aber der Sinn der Drehung ist durch die Dicke der Platten mit bestimmt. Zeigen z. B. die Platten ein Grün zweiter Ordnung, so giebt die rechte Stufe *A* auch Rechtsdrehung; bei Platten, welche ein Gelb erster Ordnung zeigen, ist es umgekehrt. Der Winkel der Hauptschnitte ist ohne Einfluſs auf die Drehrichtung, nur muſs er von 0° und 90° gehörig abweichen. Legt man zwei z. B. 60grädige Stufen *A* und *B* mit parallelen Hauptschnitten über einander, so bleibt immer eine Drehung im Sinne der oben liegenden Stufe. Kreuzt man die Stufen rechtwinklich, so findet in der mittleren Ueberdeckung keinerlei Wirkung statt, was auch das Azimut der Stufenverbindung seyn mag: die zwei Arme des Sternkreuzes, welches aus der Ueberdeckung der Platten verschiedener Stufen entsteht, haben entgegengesetzte Drehung.

Von gröſserem Interesse ist aber der Fall, daſs viele gleiche Stufen aus sehr dünnen Glimmerlamellen zu einer

rechten oder *linken Stufensäule* geschichtet sind: in diesem Fall dreht die rechte Stufensäule rechts, die linke links. Hiermit begreift man sofort z. B. bei der 60grädigen Combination Fig. 1 die Wirkungen der Dreiecke *a*, *b*, *c*; die zwei ersten gehören zu einer rechten Stufensäule, das letztere zu einer linken. Die Dreiecke *a'*, *b'*, *c'* wirken natürlich wie die gegenüberliegenden gleicharmigen. Mit derselben Regel bestimmen sich die Drehrichtungen in den äufseren Sternspitzen bei der 45grädigen Combination von vier Lamellensystemen.

Solche Stufensäulen zeigen noch eine andere Eigenthümlichkeit: im convergirenden Lichte sieht man durch die Ueberdeckung ein zweiaxiges Ringsystem, dessen Supplementarlinie den spitzigen Winkel der Hauptschnitte der Glimmerlamellen halbirt und dessen Axenwinkel kleiner ist als der des angewandten Glimmers. Die schwarzen Hyperbeln erscheinen jedoch nur, wenn die Supplementarlinie des Combinationsglimmers mit den Polarisationsebenen 45° macht; fällt sie mit der einen oder andern zusammen, so enthalten die innersten Ringe nur schwarze Tupfen.

Die Wirkung einer Stufensäule läfst sich mit ziemlicher Annäherung an einer dicken Glimmerplatte dadurch nachahmen, dafs man sie zwischen zwei Achtelundulationsplatten mit rechtwinklig gekreuzten Hauptschnitten in der Art einschaltet, dafs der Hauptschnitt der Glimmerplatte 45° mit jenen macht; und zwar hat diese Combination im parallelen Licht verschiedene Drehrichtung, je nachdem der Hauptschnitt der Platte das eine oder andere Paar der Scheitelquadranten halbirt, welche durch die Hauptschnitte der Achtelundulationsplatten gebildet werden. Es erinnert dieſs an eine von J. Müller (Lehrb. d. Physik, 7. Aufl., I, S. 906) beschriebene Anordnung, bei welcher durch eine analoge Verbindung einer Gypsplatte mit zwei Viertelundulationsglimmerplatten, wenigstens im parallelen Licht die Wirkung des Quarzes nachgeahmt wird.

4. Die optischen Wirkungen der bisher besprochenen Glimmercombination lassen eine mathematische Behandlung

zu, welche für die Erscheinungen in parallelem Licht voraussichtlich mit viel geringerer Schwierigkeit, als für die im convergirenden Licht verbunden seyn wird. Vielleicht findet sich ein tüchtiger Rechner veranlafst, diese wohl nicht ganz undankbare Aufgabe anzufassen.

Ob diese Combinationen dazu angethan sind, uns Aufschlufs oder wenigstens Andeutungen über den Verband der mit Circularpolarisation begabten Moleküle zu geben, das wird die Zukunft lehren. Vor der Hand weifs ich in dieser Beziehung nur eine schwache Analogie und einige Vermuthungen beizubringen, die ich der Nachsicht der Fachmänner empfehlen möchte.

In einer früheren Mittheilung über die sogenannte Lamellarpolarisation des Alauns [1]) habe ich nachzuweisen versucht, dafs es sich hier um eine schwache Doppelbrechung in Folge innerer Spannungen handle, die man sich in den Octaëderflächen in der Art wirksam zu denken habe, dafs die optische Elasticität in diesen Flächen nach allen Richtungen gleich, aber kleiner als senkrecht sey. Ferner habe ich gezeigt, wie die Wirkung eines optisch activen Alaunoctaëders oder eines Präparats daraus nach zwei parallelen Würfelflächen, in den vier distincten Quadranten durch vier dünne Glimmerplättchen vollständig nachgeahmt werden kann. Bei diesem Glimmerpräparate kommen aber keine Ueberdeckungen vor, während der Nerv der neuen Präparate eben in den Ueberdeckungen liegt. Es entsteht daher umgekehrt die Frage nach derjenigen Krystallstructur, welche einer Glimmercombination mit Ueberdeckungen entspricht.

Ein nahe liegender Gedanke ist nun wohl folgender: im idealen activen Alaunoctaëder reichen die irgend einer Octaëderfläche parallelen Spannungsebenen nur bis an die drei rechtwinklichen Axenebenen heran: es ist aber auch denkbar, dafs in einem Krystall die durch innere Spannungen und Contractionen herbeigeführte Störung der ursprünglichen Structur, sich auf eine oder mehrere von einander verschiedene, gegen die Richtung des durchgehenden Lichtes ge-

1) Ann. Bd. 132 (1867) S. 618.

neigte Spannungsebenen werde zurückführen lassen, welche den ganzen Krystall je in constanter Richtung durchsetzen. Nun wissen wir zwar sehr Weniges über die normale Krystallstructur und folglich noch viel weniger über die factisch vorhandenen Störungen derselben: will man daher die Sache überhaupt anfassen, so sieht man sich vor der Hand auf einige instinctmäfsige Vermuthungen beschränkt.

Im regulären System ist der Fall einzelner nicht durchgehender Spannungsebenen in dem Octaëder des activen Alaunoctaëders verwirklicht. Die optischen Erscheinungen müssen verwickelter werden, wenn andere Flächen, z. B. die des Leucitoëders als einzelne Spannungsflächen auftreten (Leucit. Analcim?). Die von Marbach entdeckte Circularpolarisation des chlorsauren Natrons ist möglicherweise das Resultat von Spannungen nach den Dodekaëderflächen, verbunden mit secundären Spannungen nach den Flächen des rechten oder linken Tetraëders; die 45grädige Glimmercombination von vier Lamellensystemen giebt vielleicht, bei aufserordentlich schwacher Wirkung der einzelnen Umgänge, ein Bild hieran.

Dieselbe Glimmercombination entspricht vielleicht auch dem Falle der Circularpolarisation im quadratischen System. Von den vier Lamellensystemen würden 1 und 3 die Structur des einaxigen nicht drehenden Krystalls einigermaafsen versinnlichen; die Lamellensysteme 2 und 4 wären das Aequivalent von durchgehenden Spannungen nach den Flächen des rechten oder linken Hemioctaëders. — Das Auftreten einer einzelnen gegen die Axe geneigten Spannungsebene, oder die ungleiche Intensität der einzelnen Spannungen müfste sich durch zweiaxigen Habitus der optischen Erscheinungen kund thun (Dislocation des schwarzen Kreuzes im Beryll, gelben Blutlaugensalz usw.).

Die Circularpolarisation im rhomboëdrischen System ist wohl das Resultat von drei gegen die Axe gleich geneigten durchgehenden Spannungsebenen, welche vielleicht den Flächen des einen oder andern der zwei zusammengehörigen Halbskalenoëder folgen. Der Gedanke an die Möglichkeit

solcher innerer Spannungen liegt wohl bei keiner Substanz so nahe, wie bei der Kieselerde. Sind die drei Spannungen vollkommen gleichwerthig, so hätte man die normale rechts oder links drehende Wirkung des Quarzes; fallen alle drei Spannungen fort, oder gleichen sich dieselben gegenseitig aus, so bliebe, wie man dieſs an vielen Amethysten stellenweise beobachtet, die rein einaxige Wirkung ohne Rotation. Noch bleibt aber die Möglichkeit, daſs nach Umständen jene drei Spannungen von ungleicher Intensität sind, oder sich auf zwei reduciren, und dann hätte man die an manchen Quarzen so prägnant auftretende zweiaxige elliptische rechts oder links drehende Polarisation, wie man sie an den oben besprochenen Stufensäulen, oder an Präparaten beobachtet, an welchen absichtlich eins der drei Lamellensysteme aus etwas dickerem oder dünnerem Glimmer besteht.

In Betreff der mannigfaltigen Erscheinungen am Quarz und Amethyst erlaube ich mir auf die reichhaltigen und wohlgeordneten Beobachtungen von Dove in seiner Farbenlehre (S. 247—260) zu verweisen.

Zum Schluſs bemerke ich noch, daſs die Kenntniſs der Wirkungen der Glimmercombinationen auch von einigem Werth seyn dürfte für das Verständniſs gewisser Erscheinungen am Glimmer selber. Die Wandlungen des Ringsystems bei Zwillingen, so wie die oft sehr erheblichen Aenderungen im Winkel der optischen Axen an demselben Stücke begreifen sich einigermaaſsen, wenn man regelmäſsige Verwachsungen und Durchdringungen verschiedener Individuen annimmt. Die Kenntniſs dieser Erscheinungen verdanke ich zum gröſsten Theil den Mittheilungen und vielfachen gütigen Glimmersendungen von G. Rose, und diese waren es auch, welche für mich ursprünglich die Veranlassung zur Herstellung der neuen Glimmercombinationen geworden sind.

Tübingen, den 29. Juni 1869.

Zusatz.

Aus zuverlässiger Quelle habe ich erfahren, dafs von einigen Physikern behauptet worden ist, der Nachweis der Drehung bei geschichteten Glimmerlamellen rühre von Nörremberg her. Ich erlaube mir nun zu erklären, dafs unter den Präparaten Nörremberg's, welche zu gleichen Theilen in die hiesige Sammlung und in die der polyt. Schule zu Stuttgart übergegangen sind, nur rechtwinkliche Combinationen vorkommen. Die durch 60grädige Combinationen bewirkte Rechts- und Linksdrehung habe ich in der Pfingstwoche dieses Jahres durch selbständige Versuche gefunden und sobald ich des Resultats ganz sicher war, Hrn. Steeg in Homburg um Herstellung derartiger Präparate gebeten; ein Wunsch, dem derselbe in der oben angegebenen ausgezeichneten Weise nachgekommen ist. — Zur Bekräftigung dieser meiner Behauptungen mögen zwei Documente dienen, die Hr. Prof. Poggendorff etwaigen Zweiflern vorzuweisen die Güte haben wird.

Tübingen, 24. Oct. 1869.

E. Reusch.

Zusatz des Herausgebers.

Die beiden Documente, von denen hier die Rede ist sind: ein Attest des Hrn. Prof. Zech und ein Brief des Optikers Hrn. W. Steeg.

In dem ersteren heifst es schliefslich:

— Der Unterzeichnete ist sonach und dann noch insbesondere wegen seines häufigen Verkehrs mit Nörremberg von 1854 bis 1862 berechtigt und befähigt, auszusprechen, dafs Nörremberg nie andere Glimmercombinationen gemacht hat, als rechtwinklige Im hiesigen physikalischen Kabinet befindet sich kein einziges Präparat von Nörremberg, bei welchem zwei Glimmerblättchen unter einem andern Winkel, als einem rechten, gekreuzt wären, insbesondere keines, das eine Drehung der Polarisationsebene zeigt.

Stuttgart, 20. Oct. 1869.

Prof. Dr. Zech.

Und der Brief des letzteren sagt:

— Hierzu erlaube ich mir zu bemerken, dafs ich bestimmt weifs, dafs Nörremberg derartige *circular polarisirende* Präparate *nie* dargestellt hat. Ich habe mit demselben viel verkehrt und seine ganze Sammlung gesehen.

Seine derartigen Glimmerpräparate waren nur in *rechten Winkeln* gekreuzt, um Sénarmont's Hypothese als richtig zu beweisen, dafs man aus dünnen Lamellen von zweiaxigem Glimmer einen einaxigen Körper etwa wie Kalkspath herstellen kann.

Die geniale Idee des Kreuzens der Glimmer-Lamellen in Winkeln von 60°, also im hexagonalen Sinne, ging aber zuerst und ganz allein von Prof. Reusch aus, wie aus dessen Briefe an mich vom 16. Mai ersichtlich ist.

Die Sache hat mich so interessirt, weil ich früher schon ähnliche Versuche gemacht hatte, welche mir aber nicht gelungen waren. Gerade die Kreuzung im Winkel von 60° hat das glückliche Resultat herbeigeführt. Dieses Verdienst gebührt Hrn. Prof Reusch und es ist Unrecht, wenn es ihm von anderer Seite streitig gemacht werden sollte.

Homburg v. d. Höhe den 21. Oct. 1869.

Wilhelm Steeg.

XI. *Ueber gleichzeitige gesonderte Wahrnehmung des Grundtons und eines Obertons; von C. B. Greifs.*

Wie man die Obertöne des Grundtons einer gespannten Saite zur Wahrnehmung bringen könne, hat Tyndall gezeigt. Man braucht nur die Saite als Ganzes in Schwingung zu versetzen, und sie dann mit einem Haarpinsel in ihrer Mitte, einem Drittel, Viertel, Fünftel usw. ihrer Länge zu berühren, so wird der erste, zweite, dritte, vierte usw.

Oberton gehört, während der Grundton selbst durch die Berührung weiter zu tönen verhindert wird. Für den Unterricht viel belehrender würde dieser schöne Versuch seyn, wenn man mittelst desselben noch nachweisen könnte, dafs die als Ganzes schwingende Saite die genannten Töne auch gleichzeitig ertönen läfst. Der Tyndall'sche Versuch kann diefs aber nicht leisten, weil durch die Berührung die den Grundton bedingenden Schwingungen aufgehoben werden, und dadurch der Grundton selbst zum Verstummen gebracht wird. Der Grund, warum im Klange des Grundtons die Obertöne nicht gesondert von uns aufgefafst werden, sondern ihr Vorhandenseyn für uns nur dadurch bekunden, dafs sie dem Grundtone eine gewisse Klangfarbe ertheilen, ist bekanntlich die weit überwiegende Intensität des Grundtons im Verhältnifs zur Stärke der Obertöne. Sollen nun Grundton und Oberton gleichzeitig und gesondert gehört werden, so wird man demnach seinen Zweck erreichen müssen, wenn man die Intensität des Grundtons möglichst abschwächt, dagegen diejenige des Obertons auf ihr Maximum bringt. Die Intensität eines Tons ist aber durch die Amplitude der ihn erzeugenden Schwingungen bedingt, und diese letztere hat unter sonst gleichen Umständen ihren gröfsten Werth, wenn die Schwingungen in einem Schwingungsbauche erregt werden, während sie desto mehr abnimmt, in je gröfserer Nähe von einem Schwingungsknoten die Erregung der Schwingungen stattfindet. Giebt es also an einem zum Tönen geeigneten Körper eine Stelle, welche für den Grundton einem Knotenpunkte nahe liegt, dagegen für einen der Obertöne einen Schwingungsbauch repräsentirt, so mufs der Zweck, den Grundton und Oberton gleichzeitig gesondert zu hören, erreicht werden. Man kann dazu sehr gut eine Stimmgabel auf einem Resonanzkasten verwenden. Die Stimmgabel hat für ihren Grundton in der Nähe der Biegung auf jeder Zinke eine Knotenlinie, die freien Enden der Zinken sind Schwingungsbäuche. Für den ersten Oberton tritt in der Nähe des freien Endes auf jeder Zinke noch eine Knotenlinie hinzu. Während man die

Gabeln, um ihren Grundton zur Wahrnehmung zu bringen, an einem freien Ende mit dem Bogen bestreicht, braucht man sie nur etwa in der Mitte einer Zinke anzustreichen, um ihren Grundton und ersten Oberton gleichzeitig gesondert zu vernehmen. Der Grundton verhallt wegen der Schwäche der Schwingungen in wenigen Secunden, der Oberton aber dauert in bedeutender Stärke noch längere Zeit an. Der Versuch ist für den Unterricht auch noch insofern von Interesse, als er zeigt, dafs eine Stimmgabel andere Obertöne hat, als eine gespannte Saite, und dafs das Intervall zwischen Grundton und dem ersten Oberton bei ersterer weit gröfser ist, als bei letzterer.

XII. *Erwiderung an Hrn. Dr. Mohr; von Dr. A. von Lasaulx.*

Dafs die von mir in Bd. 136, S. 509 dieser Annalen gemachte Mittheilung über die spec. Gew. basaltischer Laven allerdings gründlich mifsverstanden werden kann, zeigt die Erwiderung des Hrn. Dr. Mohr, Bd. 138, S. 330. Die von Demselben vorgebrachten Einwürfe, die zum gröfsten Theile schon an andern Orten fast zum Ueberdrusse discutirt und widerlegt wurden, bekunden, abgesehn von factischen Unrichtigkeiten, auch dieses Mal wieder einen solchen Mangel geognostischen Verständnisses und petrographischer Kenntnisse, dafs ich diese Annalen unmöglich mit einer in's Einzelne gehenden Berichtigung überbürden kann. Um so weniger sehe ich mich dazu veranlafst, als Dr. Mohr unterdessen selbst seine Ansichten über die Entstehung des Basaltes, die doch der Kern der Sache ist, wesentlich geändert hat. Im Verlaufe einer Discussion, die sich auf der 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Innspruck an einen Vortrag des Hrn. Dr. Mohr knüpfte, wo Prof.

C. Vogt, Prof. Sandberger und ich selbst ihn von der Unhaltbarkeit der von ihm vorgebrachten chem. und physik. Gründe gegen die Eruptivität des Basaltes zu überzeugen suchten, gab er endlich in so weit nach, dafs er zugestand: der Basalt könne nicht anders als durch nasse Metamorphose oder durch Diffusion (?) entstanden seyn. Seiner ursprünglichsten Entstehung nach möge er dann auch eruptiv gewesen seyn. (Tageblatt der Versammlung S. 143, wo allerdings die Discussion nur sehr spärlich und ungenau wiedergegeben.) Damit stellt sich Dr. Mohr fast auf denselben Standpunkt wie die übrigen Geologen. Auch diese denken nicht im Entferntesten daran, dafs die Basalte so, wie sie jetzt der petrographischen Untersuchung sich bieten, hervorgedrungen seyen. Die in Basalten und Laven sich findenden Zeolithe und der kohlensaure Kalk sind metamorphische Produkte. Dafs auch in Laven diese Mineralien vorkommen, scheint Hr. Mohr immer noch nicht zu wissen. Wenn also, der Genesis nach, Basalte und Laven als vollkommen identisch zu erachten sind, trennen sie sich jetzt petrographisch aber nicht ohne stufenweise Uebergänge, die gerade Hrn. Dr. Mohr. der petrographische Unterschiede nicht zu machen versteht, vielfach zu den Verwechslungen führen, die er Andern zumuthet. Nur die Zeit und die im Laufe der Zeit durch Metamorphose vollzogene Umbildung und Neubildung in den Laven hat daher die Unterschiede zwischen basaltischen Laven und echten Basalten herbeigeführt. Wenn aber von der ursprünglichen Entstehung dieser Gesteine die Rede ist, mufs man unbedingt sagen, dafs sie identisch sind, wie sie auch identisch sind in ihren wesentlichen Gemengtheilen und nur in Accessorien von einander abweichen. Wenn Hr. Dr. Mohr gleich den übrigen Geologen nicht nur mit blofsen chemischen Kenntnissen, die er wahrlich nicht vor denselben voraus hat, sondern auch mit geognostischer Erfahrung, mineralogischen und petrographischen Untersuchungen, auf die er, weil sie ihm fremd sind, keinen Werth legt, an die Beantwortung geologischer Fragen ge-

gangen wäre, so würde er gewifs nicht erst nach so langem Sträuben richtigen Ansichten sich genähert haben.

XIII. *Ueber die Wanderung des negativen Inductionslichtes im luftverdünnten Raum.*

Vor Kurzem hat Hr. Seguin durch eine Spectral-Analyse gezeigt [1]), dafs das Verschwinden des blauen Lichtes an der negativen Elektrode des Inductoriums, wenn sie, wie die positive, in einem sehr dünnen Platindraht ausläuft und derselben sehr nahe steht, nur scheinbar ist, indem es blofs durch den Glanz des hellglühenden Drahtes verdeckt wird.

Es erinnert mich diefs an eine ältere Beobachtung von mir, die ich noch nicht in die Annalen aufgenommen habe, weil ich sie zu erweitern gedachte, woran ich aber bisher verhindert worden bin. Sie hat freilich nur das mit Hrn. Seguin's Beobachtung gemein, dafs dabei die Elektroden einander sehr nahe standen.

Die Vorrrichtung dazu war folgende, — heifst es in den Monatsberichten der Akademie von 1861 S. 355.

Zwei sehr dünne Platindrähte ($\frac{1}{30}$ Mllm. Durchmesser) in horizontaler Lage dienten als Poldrähte. Der eine war 0,5 Zoll lang, der andere etwa 1,5 Zoll, und die abgewandten Enden beider waren befestigt zunächst an zwei dicken Platindrähten und dann, mittelst Schraubenklemmen, an noch dickeren Kupferdrähten, die senkrecht hinabgeführt waren, festgeschraubt in den Zuleitern des Extratellers der Luftpumpe, der die ganze Vorrichtung trug. Die einander zugekehrten Enden der dünnen Platindrähte hatten einen Abstand von nur *einem* Millimeter, und der längere dieser Drähte war, etwa einen Zoll von seinem freien Ende entfernt, einmal um den cylindrischen Behälter eines empfindlichen

1) *Compt. rend. T.* 68, *p.* 1322. Ebendaselbst S. 1554 nimmt Hr. Fernet diese Beobachtung für sich in Anspruch.

Thermometers herumgeschlungen. Ueber das Ganze war eine Glasglocke gestülpt, um die Luft darunter verdünnen zu können.

Nachdem nun diese Vorrichtung mit der Inductionsrolle verknüpft worden, wurde Folgendes beobachtet.

Anfangs, als der Luftdruck noch seine volle Gröfse besafs, zeigten beide Drähte nur an ihrer Spitze eine Licht-Erscheinung, und der *negative* von ihnen, welcher eben der lange, um das Thermometer herumgeschlungene war, erwies sich dabei auf einer kurzen Strecke hellglühend, mit einem kurzen Schweif von blauem Licht dahinter. Diese artige Erscheinung, die schon bekannt ist, bietet das einfachste Mittel zur Erkennung der Pole dar. Dabei veränderte das etwa einen Zoll von der glühenden Spitze entfernte Thermometer seinen Stand durchaus nicht.

Als nun mit dem Evacuiren begonnen und dadurch der Luftdruck unter der Glocke allmählich auf 7 Zoll Quecksilber herabgebracht wurde, hörte der negative Draht auf an seiner Spitze zu glühen, und dafür überzog er sich in immer gröfserer Ausdehnung mit schön blauem Lichte. In Folge defs kam diefs blaue Licht immer näher an das Thermometer; aber solange es dasselbe nicht erreichte, behielt diefs auch ziemlich unverändert seinen Stand. Kaum dafs es ein Paar Zehntelgrade stieg.

Endlich, bei weiterer Verdünnung, kam der Punkt, wo das Licht an das Thermometer herantrat, und nun begann dieses rasch zu steigen. Als, bei einem Druck von 1 Zoll Quecksilber, der ganze um das Thermometer herumgeschlungene Drahttheil wie ein blauer Faden erglänzte, stieg es innerhalb einer Minute um 20 Grad.

Bei fortgesetzter Auspumpung begannen nun auch die hinteren Theile der Drahtleitung blau zu leuchten, der dicke Platindraht, die Schraubenklemme, der dicke Kupferdraht und der massive Zuleiter am Boden des Extratellers. Aber so wie das Licht in dieser Richtung Fortschritte machte, nahm es, zugleich mit der Wärme, in der entgegengesetzten, also nach den Polspitzen hin, ab.

(Die Bände 136, 137, 138 sind durch VI, VII, VIII, bezeichnet.)

A.

Ångström, A. J., Spectr. d. Nordlichts VII, 161.

B.

Bauer, K L., Ueber die Reduct. feiner Gewichtssätze u. d. Bestim. d. bei absolut. u. relativ. Gewichtsermittlung auftretend. Fehler VII, 103 u. VIII, 327.

Bauer, M., Untersuch. über die Glimmer u. verwandte Min. VIII, 337.

Baumhauer, H., Ueb. d. Aetzfiguren u. d. Asterismus d. Doppelspaths VIII. 563.

Becker, E., Ueb. d. trigonale Pyramide ξ am Quarz v. Baveno VI, 626.

Bezold, W. v., Beitr. z. Gewitterkunde VI, 513. — Ueb. d. Verhalt. d. isolirend. Zwischenschicht e. Condensators VII, 223. — Versuche üb. Zerstreuungsbilder VIII, 554.

Bleekrode, L., Expr. Untersuch. üb. d. Einfluſs d. Wärme auf die elektromot. Kraft VIII, 571.

Boltzmann, L., Bemerkung zu Most's Neuem Beweis d. zweit. Wärmegesetzes VII, 495. — Siehe Most

Buchner, O., Die Meteoriten in Sammlungen. Vierter Nachtr. VI, 437 u. VII, 176.

Buff, H., Versuche über d. Stoſs d. Wasserstrahls VII, 497.

Burckhardt, F., Historische Notiz VI, 634. — Eine Relief-Erscheinung VII, 471.

C.

Christiansen, C., Elektr. Rotationsapparat VII, 490.

Church, A., Das Turacin, ein kupferhalt. thier. Farbstoff VII, 496.

Clausius, R., Zur Geschichte des Ozons VI, 102.

D.

Dehms, F., Ueber e. Reproduct. d. Siemens'schen Widerstands-Einheit VI, 260 u. 373.

Des Cloiseaux, Ueb. das opt. Drehungsvermög. der Benzilkrystalle VII. 629.

Dufour, L., Ueber Wärme-Entwickl. b. Explodiren d. Glasthränen VII, 640.

VI, 309. — Zusammensetz. d. Hydrofluocerits VI, 628. — Laxmannit, ein neues Mineral von Beresowsk VII, 299.

P.

Paalzow, A., Ueb. d. galvan. Widerstand v. Flüssigkeiten VI, 489.
Patry, E., Elektr. Polarisat. und Ungleichartigk. d. amalgam. Zink-Elektr. in schwefels. Zinkoxyd VI, 495.
Pepper, Monster-Inductions-Apparat VI, 636.
Petersen, Th., Ueb d Mineral. d. barytisch. Erzgänge von Wittichen VI, 499 — Ueber einige neue Antimon-Minerale von Wolfach VII, 377.
Philipp, J., Ueb. d. Bildung u. einige React. d. Perjodate VII, 319.
Poggendorff, J. C., Vorläufige Notiz üb. e. paar anomale elektr. Erscheinungen VI, 174. — Phosphorescenz-Erregung VI, 336. — Ueber d. galvan. Verhalt. d. Palladiums, VI, 483. — Ueber die Wanderung d. negativ. Inductionslichtes im luftverdünnten Raum VIII, 642.

Q

Quincke, G, Ueb. d. Entfern. in welcher d. Molecularkräfte d. Capillarität noch wirksam sind VII, 402. — Ueb. d. Capillaritäts-Constanten geschmolzener chem. Verbindungen VIII, 141.

R.

Rammelsberg, C., Ueb. d. Verbindd. d. Tantals u. d. Niobs VI, 177 u. 352. — Ueb d. Verhalt. d. jodsaur. u überjodsaur. Salze in d. Hitze u. d. Bildung d. letzteren aus Jodüren durch Superoxyde VII, 305.
Rath, G. v., Mineralog. Mittheilungen: 29. Berichtig. d. Winkel d. Vivianitsystems VI, 405. — 30. Berichtig. d. chem. Formel des Kieselwismuths VI, 416. — 31. Bestimm. d. Krystallf. d. Atelestits VI, 422. — 32. Ueb. d. Labrador aus d. Närödal VI, 424. — 33. Ueb. d Boulangerit v. Silbersand VI, 430. — Ueb. e. neue krystallisirt. Legirung v Zink u. Kadmium VI, 434. — 35. Die Zwillingsbildungen des Anorthits v. Vesuv VIII, 449. — 36. Oligoklas vom Vesuv VIII, 464. — 37. Wollastonit v. Vesuv VIII, 484. — 38. Krystall. Lasurstein v. Vesuv VIII, 491. — 39. Orthit v. Vesuv VIII, 492. — 40. Humitkryst. d zweiten Systems v. Vesuv VIII, 515. — 41. Ein. neues Min. v. Laach, Amblystegit VIII, 529. — 42. Vielfache Zwillinge d. Feldspaths VIII, 537. — 43. Ueb. d Meteorit v. Girgenti VIII, 541. — Ueb. d. Meteorit v. Krähenberg VII, 328. — Nochmals d. Labrador vom Närödal, VIII, 171. — Ueb. d. Krystallformen v Salzen einiger vom Phenol sich ableit. Sulfosäuren VIII, 550.
Reusch, E., Ueb. d. Körnerprobe am zweiaxig. Glimmer VI, 130 u. 632 — Die Körnerprobe am krystallisirt. Gyps VI, 135. — Untersuchung üb. Glimmercombination VIII, 628.
Riefs, P., Berichtig. gegen Edlund VII, 175. — Schwache elektrische Funken in Luft VII, 451.
Rose, G., Ueb. d. regelmäfs. Verwachsungen d. verschiedn. Glimmerarten untereinander, so wie mit Pennin und Eisenglanz VIII, 177.
Rüdorff, T., Ueb. d. durch Auflösen v. Salzen zu erzielende Temperatur-Erniedr. VI, 275.

S.

Salet, G., Untersuch. d. Schwefels mit d Spectroskop VII, 171.
Schnebeli, H., Ueb d. Schallgeschwindigk. d. Luft i Röhr. VI, 296.
Schneider, R., Ueber eine neue Reihe krystallis. Platinverbindd. VI, 105. — Ueb. neue Schwefelsalze VI, 460, VIII, 299 u. 604.
Schröder, H., Untersuch. üb. d. Bedingungg., von welchen d. Entwickl. von Gas- u. Dampfblasen abhängig ist usw. VII, 76.
Schüller, J. H., Ueb. d. specif. Wärme von Salzlösungen VI, 70 u. 235.
Schultz, C., Ueb. d. Erstarrungspunkt d. Bestandtheile flüssiger Mischungen VII, 247. — Ueb. d. Gefrierpunkt d. Wassers aus wäfsrig. Gasauflösungen u. d. Regelation VII, 252.
Schumacher, E., Versuche mit e. Holtz'schen Influenzmaschine zweiter Art VII, 493.
Schwedoff, Ueb. d. Bedeut. d. Isolatoren in d. Elektricitätslehre (Zweite Abhandl.) VII, 559.
Seelhorst, G., Ueb. fluorescirende Flüssigkeiten in Geifsler'schen Röhren VII, 167.
Sinstede n, W., Ueb. d. Anwend. eines mit e. Drahtspirale armirten Stahlmagnets in d. elektro-dynam. Maschine VII, 289. — Ueb. eine verbess. Einrichtung d. Leelanché'schen Elements u. e. neuer Selbstunterbrecher VII, 296, — Wie werden in d. elektromagnet. Motor die usw. die volle Wirk. d. Maschine hindernden Inductionsströme beseitigt? VII, 483.
Sirks, J., Ueb. d. galvan. Widerstandsbestimm. VII, 156.
Sohncke, L., Ueb. d. Cohäsion d. Steinsalzes in krystallograph. verschiedn. Richtungen VII, 177.
Sorby, H. C., Ueb. d. Jargonium, ein m. d. Zirconium vorkommende neue element. Substanz VIII, 58.
Stewart, B. u. Tait, P. G., Ueb. d. Erwärm. einer Scheibe durch rasche Rotation im Vacuo VI, 165. — Siehe Meyer, O. E.

T.

Tait, P. G., siehe Stewart.
Thomsen, J., Thermochemische Untersuchungen: I. Ueber Berthollet's Affinitätslehre VIII, 65. — II. Ueber die Wasserstoffsäuren d Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan VIII 205. — III. Ueb. d. Säuren d. Schwefels u. Selens VIII, 195.
Tschermak, G., Bemerkk. üb. d. chem. Constitution d plagioklastischen Feldspäthe VIII, 162.

V.

Vierordt, C., Beschreib. e. photometr. Methode z. Mess. u. Vergleich. d. Stärke d. farbig. Lichts VII, 200.
Vierth, E. H., Ueber d. Schwingungen e. Luftplatte, welche denen e. festen Scheibe entsprechen VIII, 560.
Villari, E., Ueb. d. transversal. Magnetism. d. Eisens u. d. Stahles VII, 569.
Vogelsang, H. u. Geifsler, G., Ueb d Natur d. Flüssigkeits-Einschlüsse in gewissen Mineralen VII, 56 u. 257.

W.

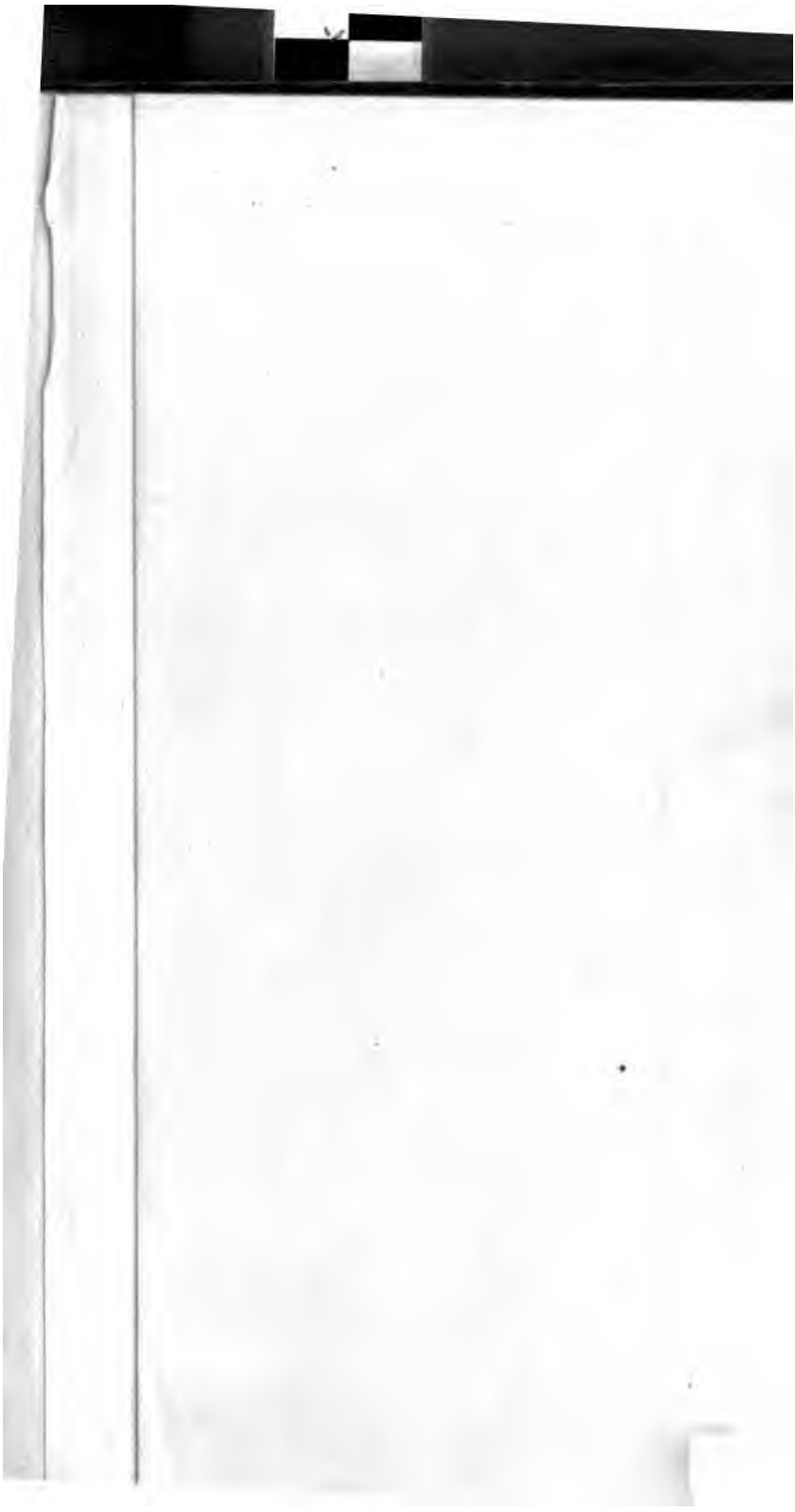
Waltenhofen, A. v., Ueb. die Gräuzen d. Magnetisirbarkeit d. Eisens u. Stahls VII, 518.
Warburg, E., Ueb. tönende Systeme VI, 89. — Bestimm. d. Schallgeschwindigk. in weichen Körpern VI, 285. — Ueb. d. Erwärm. fester Körper durch d. Tönen VII, 632.
Weber, H., Vorschriften z. Construct. v. Galvanoskopen, welche

d. Maximum d. Empfindlichk. besitzen VII, 121.
Weber, W., Ueb. e. einfach. Ausspruch d. allgem. Grundgesetzes d. elektr. Wirk. VI, 485.
Weinhold, A., Herstell. sensitiver Flammen VI, 333. — Ueb. e. vergleichbare Spectralskale VIII, 417.
Weiss, Ch. E., Ueb. d. Meteorstein v. Krähenberg VII, 617.
Witte, Ueb. d. specif. Wärme d. Luft bei constantem Volum VIII, 155.
Wüllner, A., Ueb. d. Spectra einiger Gase bei hohem Druck VII, 337.

Z.

Zirkel, F., Leucitgesteine i. Erzgebirge VI, 544.
Zöllner, F., Beobb. v. Protuberanzen d. Sonne VII, 624. — Ueb e. neues Spectroskop. nebst Beiträgen z. Spectralanalyse d. Gestirne VIII, 32.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

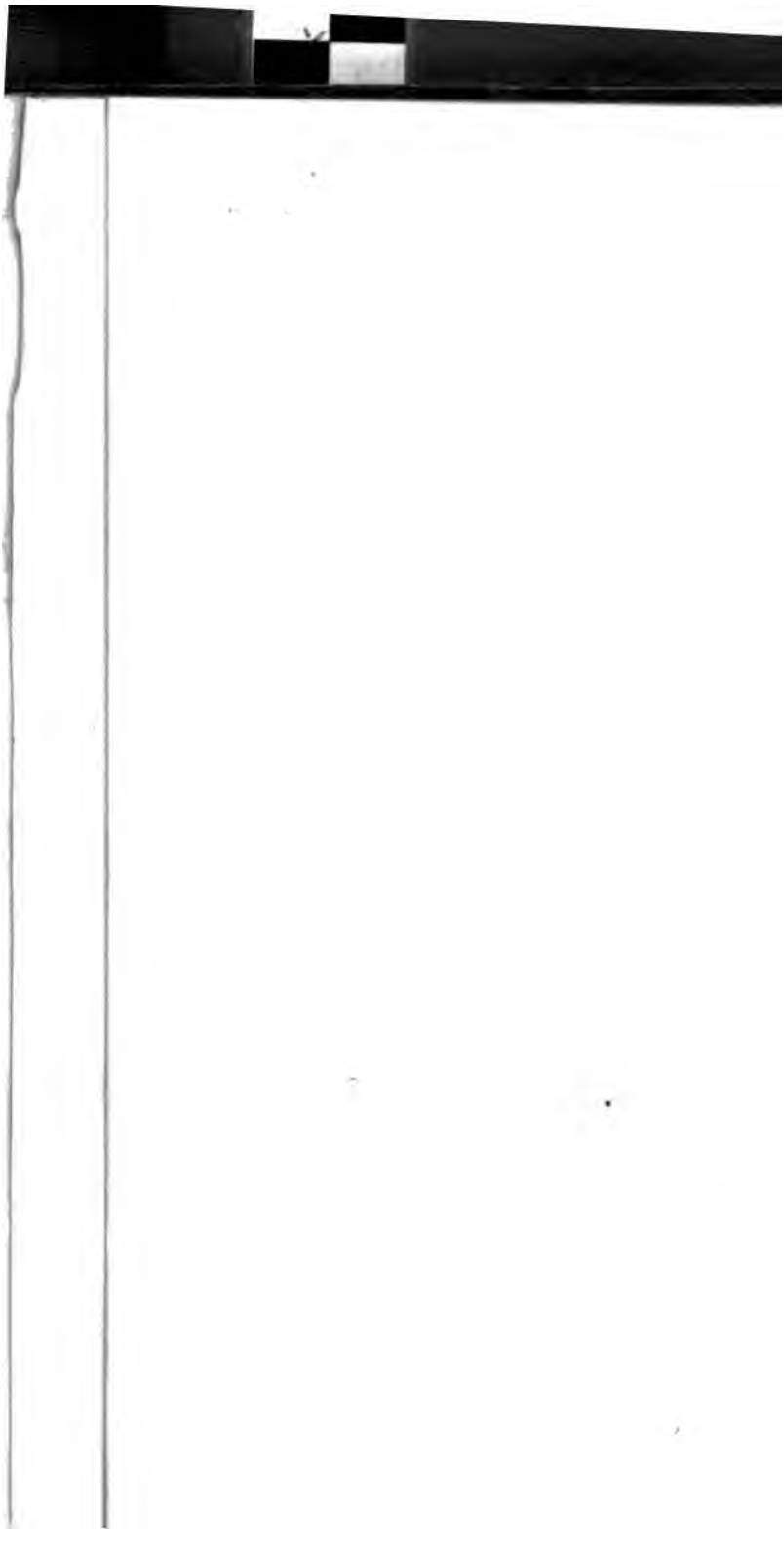


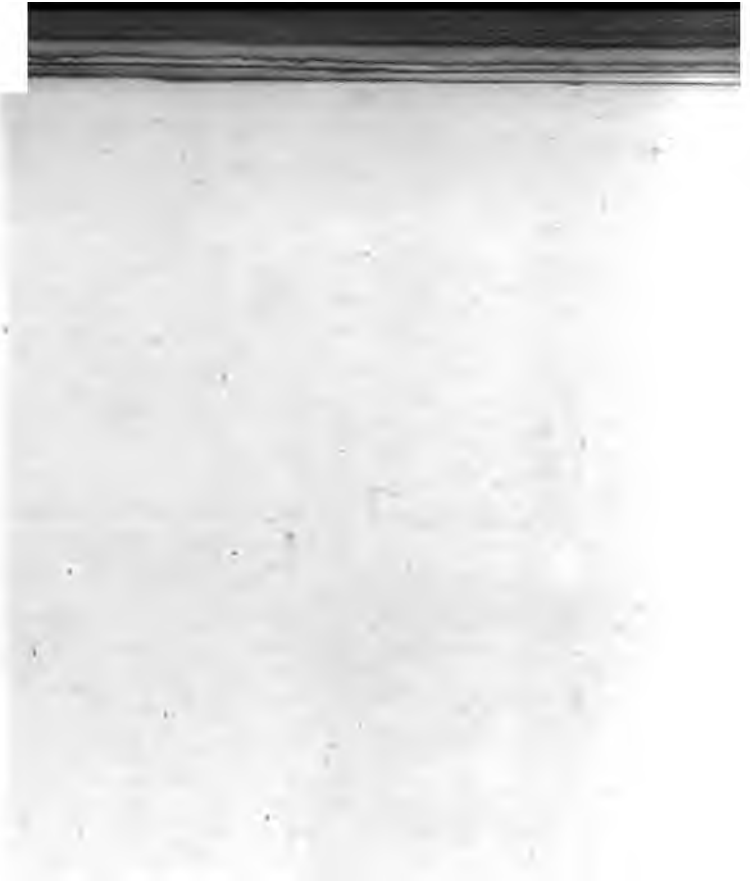
d. Maximum d. Empfindlichk. besitzen VII, 121.
Weber, W., Ueb. e. einfach. Ausspruch d. allgem. Grundgesetzes d. elektr. Wirk. VI, 485.
Weinhold, A., Herstell. sensitiver Flammen VI, 333. — Ueb. e. vergleichbare Spectralskale VIII, 417.
Weifs, Ch. E., Ueb. d. Meteorstein v. Krähenberg VII, 617.
Witte, Ueb. d specif. Wärme d. Luft bei constantem Volum VIII, 155.
Wüllner, A., Ueb. d. Spectra einiger Gase bei hohem Druck VII, 337.

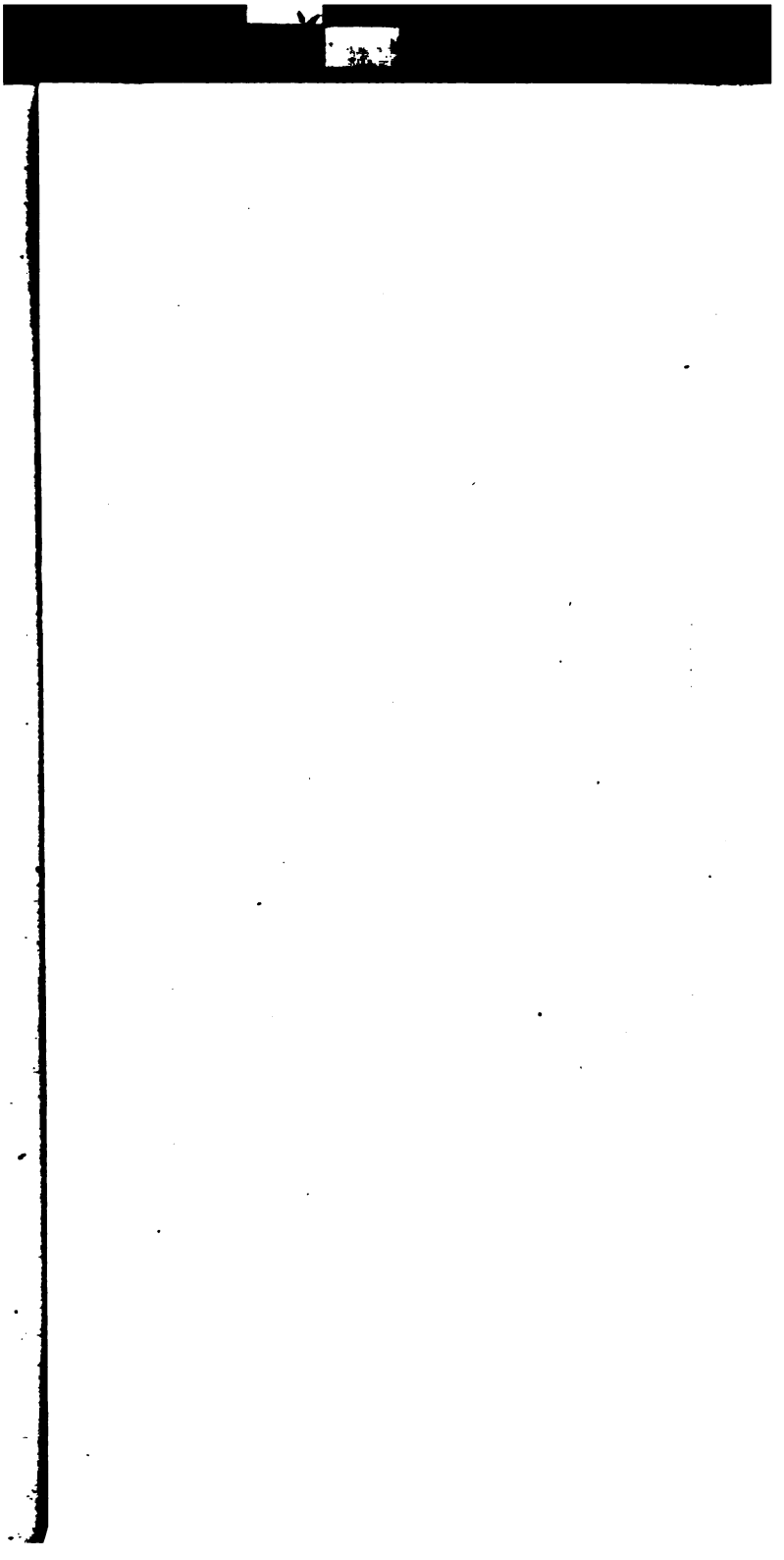
Z.

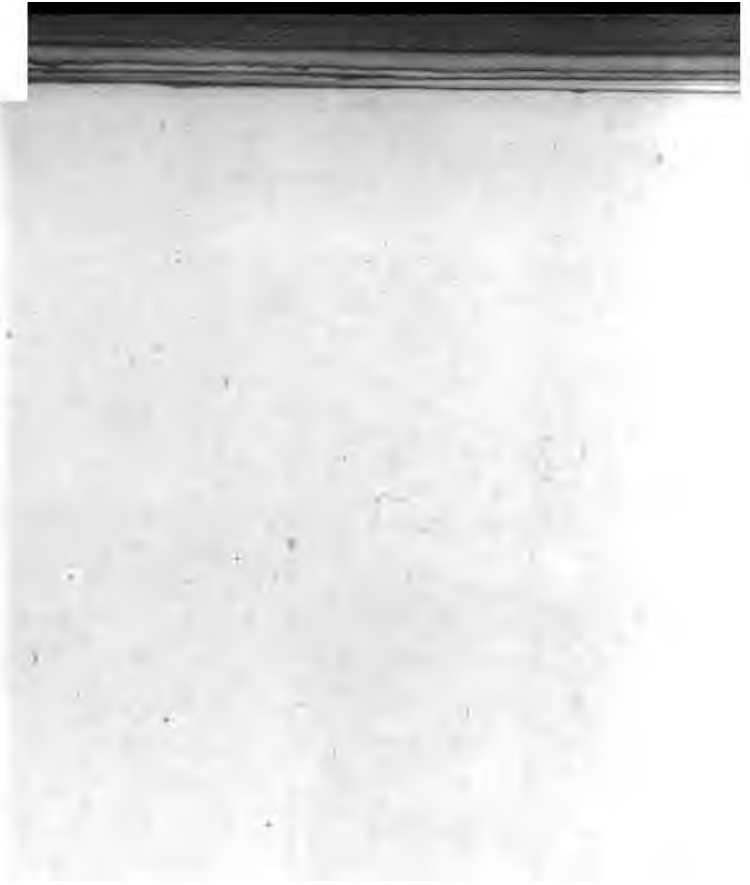
Zirkel, F., Leucitgesteine i. Erzgebirge VI, 544.
Zöllner, F., Beobb. v. Protuberanzen d. Sonne VII, 624. — Ueb e. neues Spectroskop, nebst Beiträgen z. Spectralanalyse d. Gestirne VIII, 32.

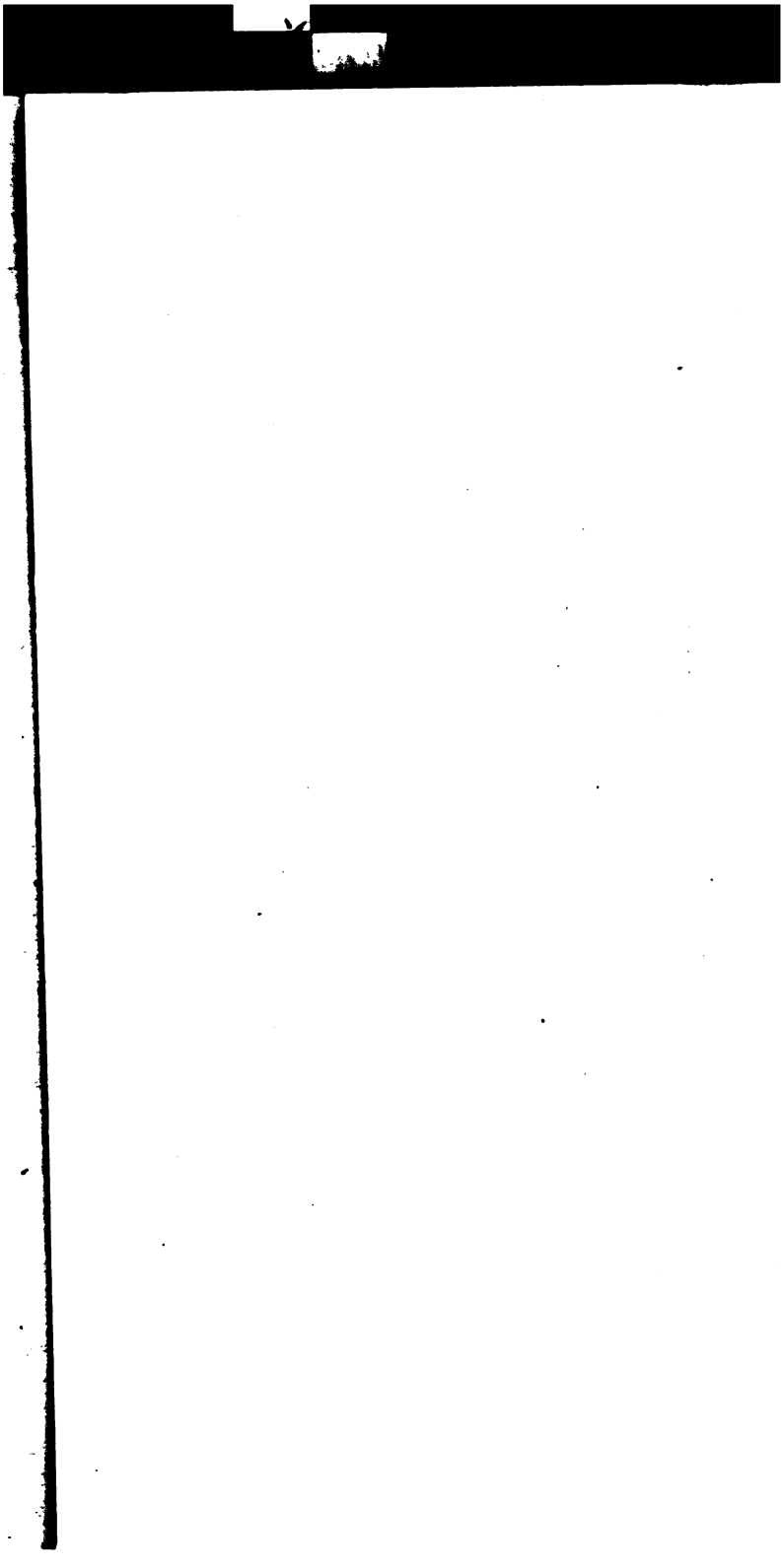
A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.











PHYSICS

530.5
A613
V.138
1869